Οδοντιατρικά βιοϋλικά

Δρ Νίκος Κ. Καφούσιας

Επίκουρος Καθηγητής Οδοντιατρικών Υλικών της
Οδοντιατρικής Σχολής του Πανεπιστημίου Αθηνών

Δρ Γεωργία Σ. Μπαλτζάκη

Επίκουρη Καθηγήτρια Ακίνητης Προσθετικής της
Οδοντιατρικής Σχολής του Πανεπιστημίου Αθηνών

Δρ Απόστολος Α. Σταθόπουλος

Επίκουρος Καθηγητής Οδοντιατρικών Υλικών της
Οδοντιατρικής Σχολής του Πανεπιστημίου Αθηνών

Αθήνα 1994

Επιμέλεια έκδοσης: Γ. Μπαλτζάκη
Επιμέλεια παραγωγής: «ΑΚΙΔΑ» Α. Νικολαΐδου
Σύνθεση εξωφύλλου: Α. Νικολαΐδου

Το βιβλίο αυτό αφιερώνεται σ' όλους εκείνους
που με μεράκι και ανιδιοτέλεια στηρίζουν
το οικοδόμημα της επιστήμης.

«...βλέπουμε μόνο 3000 αστέρια από τα 200 δισεκατομμύρια του Γαλαξία μας, που είναι ένας από τα 2-3 δισεκατομμύρια Γαλαξίες του Σύμπαντος...»

Αντί προλόγου

Η συνεχής πρόοδος που επιτελείται στον τομέα των Οδοντιατρικών Υλικών ή Βιοϋλικών, όπως πολύ σωστά έχει επικρατήσει να ονομάζονται, επιβάλλει τη συνεχή παρακολούθηση και ενημέρωση των ενδιαφερομένων προκειμένου τα νέα επιτεύγματα και οι νεώτερες απόψεις να ενταχθούν στο σύγχρονο «οπλοστάσιο» της κλινικής οδοντιατρικής.
Οι παραπάνω διαπιστώσεις υπήρξαν το έναυσμα για τη συγγραφή ενός νέου βιβλίου Οδοντιατρικών Βιοϋλικών, προκειμένου να σηματοδοτήσουμε τις πλέον πρόσφατες εξελίξεις σ' αυτό τον τομέα.
Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κλινική οδοντιατρική πράξη και στο οδοντοτεχνικό εργαστήριο, παρουσιάζουν μια ιδιαιτερότητα σε σχέση με τα φάρμακα που χορηγούνται π.χ. σε μια οποιαδήποτε θεραπευτική αγωγή. Η ιδιαιτερότητα έγκειται στο γεγονός, ότι τα Οδοντιατρικά Βιοϋλικά προσφέρονται, ως επί το πλείστον, με τη μορφή πρώτης ύλης και μορφοποιούνται από τον οδοντίατρο, τη βοηθό του ή τον οδοντοτεχνίτη πριν καταλήξουν στο χρήστη που είναι ο ασθενής. Μ' αυτό τον τρόπο η ποιότητα του τελικού προϊόντος εξαρτάται: α) από τις ιδιότητες του υλικού, τις οποίες θα πρέπει να είναι σε θέση να αξιολογήσει ο οδοντίατρος και οι συνεργάτες του, β) από τη σωστή επεξεργασία και εφαρμογή του και γ) από τις φροντίδες που πρέπει να καταβάλλει ο ασθενής για τη διατήρηση του θεραπευτικού αποτελέσματος, φροντίδες που πολλές φορές έχουν σχέση με το υλικό της αποκατάστασης και τις οποίες πρέπει να διδαχτεί από τον θεράποντα.
Τα παραπάνω μαζί με την πολλαπλότητα των επιμέρους γνωστικών τομέων, που απαρτίζουν το σύνολο των Οδοντιατρικών Βιοϋλικών, σηματοδοτούν και τη δυσκολία για την πλήρη κάλυψη του θέματος, γεγονός που επικαλούμαστε και σαν ελαφρυντικό για τυχόν παραλήψεις.
Με βάση τα προηγούμενα βιβλία Οδοντιατρικών Υλικών των Ν. Καφούσια και Απ. Σταθόπουλου, με πλήρη όμως αναδιοργάνωση της ύλης, εκεί όπου χρειάστηκε, καθώς και προσθήκη των επιπλέον κεφαλαίων που κρίναμε απαραίτητα για την πληρέστερη κάλυψη του γνωστικού αντικειμένου, προχωρήσαμε στη δημιουργία του παρόντος πονήματος, με επιπλέον εφόδια τα νεώτερα δεδομένα, τη μακρόχρονη ενασχόλησή μας με το γνωστικό αντικείμενο των Οδοντιατρικών Βιοϋλικών, τη συμπαράσταση των συνεργατών που βοήθησαν στην ολοκλήρωση του έργου και τέλος την πεποίθηση ότι καταπιανόμαστε με έργο για το οποίο οι γνώσεις συλλέχτηκαν επί μακρόν και πέρασαν, πριν γεμίσουν τις άγραφες σελίδες, μέσα από την προσωπική μας εμπειρία και κρίση.
Τελειώνοντας, θέλουμε και απ' αυτή τη θέση να ευχαριστήσουμε τον συνάδελφο Γ. Ηλιάδη για τη συγγραφή του κεφαλαίου: Σύνθετες ρητίνες, τον συνάδελφο Στ. Κούρτη για τη συγγραφή του κεφαλαίου: Συστήματα συγκόλλησης πολυμερών - μετάλλων, τον συνάδελφο Δ. Πιτσινίγκο για τις επισημάνσεις του στην τελική διόρθωση των κειμένων και όλους όσοι συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτού του βιβλίου.

Ν. Καφούσιας / Γ. Μπαλτζάκη / Απ. Σταθόπουλος

Αντί προλόγου

Η συνεχής πρόοδος που επιτελείται στον τομέα των Οδοντιατρικών Υλικών ή Βιοϋλικών, όπως πολύ σωστά έχει επικρατήσει να ονομάζονται, επιβάλλει τη συνεχή παρακολούθηση και ενημέρωση των ενδιαφερομένων προκειμένου τα νέα επιτεύγματα και οι νεώτερες απόψεις να ενταχθούν στο σύγχρονο «οπλοστάσιο» της κλινικής οδοντιατρικής.
Οι παραπάνω διαπιστώσεις υπήρξαν το έναυσμα για τη συγγραφή ενός νέου βιβλίου Οδοντιατρικών Βιοϋλικών, προκειμένου να σηματοδοτήσουμε τις πλέον πρόσφατες εξελίξεις σ' αυτό τον τομέα.
Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κλινική οδοντιατρική πράξη και στο οδοντοτεχνικό εργαστήριο, παρουσιάζουν μια ιδιαιτερότητα σε σχέση με τα φάρμακα που χορηγούνται π.χ. σε μια οποιαδήποτε θεραπευτική αγωγή. Η ιδιαιτερότητα έγκειται στο γεγονός, ότι τα Οδοντιατρικά Βιοϋλικά προσφέρονται, ως επί το πλείστον, με τη μορφή πρώτης ύλης και μορφοποιούνται από τον οδοντίατρο, τη βοηθό του ή τον οδοντοτεχνίτη πριν καταλήξουν στο χρήστη που είναι ο ασθενής. Μ' αυτό τον τρόπο η ποιότητα του τελικού προϊόντος εξαρτάται: α) από τις ιδιότητες του υλικού, τις οποίες θα πρέπει να είναι σε θέση να αξιολογήσει ο οδοντίατρος και οι συνεργάτες του, β) από τη σωστή επεξεργασία και εφαρμογή του και γ) από τις φροντίδες που πρέπει να καταβάλλει ο ασθενής για τη διατήρηση του θεραπευτικού αποτελέσματος, φροντίδες που πολλές φορές έχουν σχέση με το υλικό της αποκατάστασης και τις οποίες πρέπει να διδαχτεί από τον θεράποντα.
Τα παραπάνω μαζί με την πολλαπλότητα των επιμέρους γνωστικών τομέων, που απαρτίζουν το σύνολο των Οδοντιατρικών Βιοϋλικών, σηματοδοτούν και τη δυσκολία για την πλήρη κάλυψη του θέματος, γεγονός που επικαλούμαστε και σαν ελαφρυντικό για τυχόν παραλήψεις.
Με βάση τα προηγούμενα βιβλία Οδοντιατρικών Υλικών των Ν. Καφούσια και Απ. Σταθόπουλου, με πλήρη όμως αναδιοργάνωση της ύλης, εκεί όπου χρειάστηκε, καθώς και προσθήκη των επιπλέον κεφαλαίων που κρίναμε απαραίτητα για την πληρέστερη κάλυψη του γνωστικού αντικειμένου, προχωρήσαμε στη δημιουργία του παρόντος πονήματος, με επιπλέον εφόδια τα νεώτερα δεδομένα, τη μακρόχρονη ενασχόλησή μας με το γνωστικό αντικείμενο των Οδοντιατρικών Βιοϋλικών, τη συμπαράσταση των συνεργατών που βοήθησαν στην ολοκλήρωση του έργου και τέλος την πεποίθηση ότι καταπιανόμαστε με έργο για το οποίο οι γνώσεις συλλέχτηκαν επί μακρόν και πέρασαν, πριν γεμίσουν τις άγραφες σελίδες, μέσα από την προσωπική μας εμπειρία και κρίση.
Τελειώνοντας, θέλουμε και απ' αυτή τη θέση να ευχαριστήσουμε τον συνάδελφο Γ. Ηλιάδη για τη συγγραφή του κεφαλαίου: Σύνθετες ρητίνες, τον συνάδελφο Στ. Κούρτη για τη συγγραφή του κεφαλαίου: Συστήματα συγκόλλησης πολυμερών - μετάλλων, τον συνάδελφο Δ. Πιτσινίγκο για τις επισημάνσεις του στην τελική διόρθωση των κειμένων και όλους όσοι συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτού του βιβλίου.

Ν. Καφούσιας / Γ. Μπαλτζάκη / Απ. Σταθόπουλος

Περιεχόμενα

1. Σύντομη ιστορική αναδρομή

Στα μυθικά χρόνια, υπεύθυνος για την Υγεία υπήρξε ο ημίθεος Ασκληπιός. Τα εξαρτήματα του, το ραβδί και το φίδι, αποτελούν και σήμερα τα σύμβολα της ιατρικής.

Από την παράδοση γνωρίζουμε, ότι σε περίπτωση οδοντόπονων ο λαός καλούσε σε βοήθεια τους άγιους: Βαλεντίνο, Λαυρέντιο, Βλάση ή τις άγιες: Γερτρούδη, Άννα, Ροζαλία.

Οι άγιοι όμως αυτοί, αποτελούσαν τοπικές ιδιαιτερότητες των καθολικών και παραχώρησαν τη θέση τους – κατά το Μεσαίωνα – στην αγία Απολλωνία. Από το τέλος του 13ου αιώνα, η αγία Απολλωνία υπήρξε η προστάτισσα αυτών που υπέφεραν από πονόδοντο και αυτών που ασχολούνταν με την οδοντιατρική.

Ο θρύλος για τη μαρτυρική ιστορία της αγίας Απολλωνίας, έτσι όπως διαμορφώθηκε με τα χρόνια, λέει ότι της αφαιρέθηκαν τα δόντια με μια πυρακτωμένη τανάλια. Αυτή η τανάλια, που απεικονίζεται σε πολυάριθμες εικόνες σαν σύμβολο της αγίας, δεν πρέπει να εκλαμβάνεται σαν εργαλείο εξαγωγής δοντιών, γιατί, σύμφωνα με την παράδοση, υπήρξε εργαλείο άσπλαχνου μαρτυρίου.

Το αποκορύφωμα της λατρείας της αγίας Απολλωνίας, υπήρξε ο 15ος και ο 16ος αιώνας. Κατά την εποχή του διαφωτισμού (18ος αιώνας), η λατρεία της αγίας Απολλωνίας υποχώρησε, ενώ η σύγχρονη οδοντιατρική της έδωσε τη χαριστική βολή.

Στην ορθόδοξη αγιογραφία, από πολλούς θεωρείται σαν προστάτης των οδοντογιατρών ο άγιος Αντύπας.

Η χρησιμοποίηση διάφορων υλικών για την αποκατάσταση χαμένων ή κατεστραμμένων δοντιών, θα πρέπει να είναι τόσο παλιά όσο και η ίδια η ανθρωπότητα.

Ανατρέχοντας κανείς στην ιστορία της οδοντιατρικής, μπορεί να παρατηρήσει ότι υπήρξε μια διαρκής προσπάθεια, που συνεχίζεται μέχρι σήμερα, αναζήτησης νέων υλικών και εργαλείων.

Εκτός από τους θεραπευτικούς και λόγοι αισθητικής υποχρέωσαν πολλούς λαούς να κάνουν επεμβάσεις στα δόντια.

Οι Μάγιας άνοιγαν κοιλότητες στα πρόσθια άνω δόντια και συγκολλούσαν ημιπολύτιμα πετράδια με κάποια ρητινώδη ουσία. Είναι αξιοθαύμαστο το γεγονός, ότι και μετά από τόσους αιώνες μερικές από αυτές τις ένθετες εμφράξεις διατηρούνται αναλλοίωτες. Το ίδιο έθιμο συναντάμε και στους Ινδούς, καθώς και στους Αιγύπτιους, όπου βρέθηκαν δόντια σφραγισμένα με ταρταρούγα.

1.1. Βαβυλωνία – Ασσυρία

Η Μεσοποταμία – η χώρα ανάμεσα στους ποταμούς Τίγρη και Ευφράτη – θεωρείται

σαν η πηγή όχι μόνον του Ανατολικού, αλλά και του Δυτικοευρωπαϊκού πολιτισμού. Η υπόθεση ότι η Μεσοποταμία ανήκει σ' εκείνες τις περιοχές του κόσμου, που πρωτοκατοικήθηκαν, έδωσε αφορμή να εξαφθεί η φαντασία των ανθρώπων και να δημιουργηθούν ανάλογοι θρύλοι.
Σύμφωνα με την Παλαιά Διαθήκη, πρέπει να βρισκόταν εκεί – όπου αργότερα δημιουργήθηκε το κράτος των Βαβυλωνίων και των Ασσυρίων – ο κήπος της Εδέμ, δηλαδή ο παράδεισος.
Στον κώδικα του Hammurabi (1728–1686) –τη σπουδαιότερη συλλογή νόμων της αρχαίας Ανατολής, που θεωρείται σήμερα ένας από τους μεγαλύτερους θησαυρούς του Λούβρου – από τις 282 στη Βαβυλωνιακή γλώσσα γραμμένες παραγράφους, οι παράγραφοι 215 μέχρι 225 αφορούν την ιατρική, ή ακριβέστερα τον τρόπο πληρωμής και τη δεοντολογία της τότε ιατρικής επιστήμης.
Οι γιατροί της Βαβυλωνίας κέρδιζαν αρκετά χρήματα, εφ' όσον ήταν σωστή η διάγνωση και η θεραπεία στεφόταν από επιτυχία. Εάν όμως αστοχούσαν, πλήρωναν με τμήμα του σώματός τους, ή ακόμα και με την ίδια τη ζωή τους.
Σύμφωνα με την παράγραφο 218 του κώδικα του Hammurabi, εάν ένας ασθενής πέθαινε κατά τη διάρκεια μιας χειρουργικής επέμβασης ή εάν καταστρεφόταν το μάτι του κατά τη διάνοιξη ενός αποστήματος σ' αυτό, τα χέρια του γιατρού κόβονταν.
Η αμοιβή ρυθμιζόταν ανάλογα με την κοινωνική θέση του ασθενούς.
Οι παράγραφοι 200 και 201, στον ίδιο κώδικα, καθορίζουν: «Εάν κάποιος βγάλει, με χτύπημα, το δόντι ενός κοινωνικά ομοίου του, τότε του βγάζουν και το δικό του. Εάν κάποιος βγάλει, με χτύπημα, το δόντι ενός κοινωνικά κατώτερου ατόμου, πληρώνει 1/3 Mine ασήμι (1 Mine=505 g)».
Από συγκριτικές πηγές, όπου στη θέση του δοντιού τοποθετείται το μάτι, βγαίνει το συμπέρασμα ότι, ένα μάτι έχει τριπλάσια αξία από ένα δόντι. Αν λάβουμε υπόψη μας τη σημασία του ματιού, διαπιστώνουμε ότι ένα δόντι, την εποχή του Hammurabi, είχε πολύ μεγάλη αξία.
Το γεγονός, ότι οι αποτυχημένες επεμβάσεις επέσειραν δρακόντιες ποινές, εξηγεί γιατί η Ιατρική και η Οδοντιατρική της Μεσοποταμίας προτιμούσε αντί των επεμβάσεων, τη φαρμακευτική αγωγή.
Σ' έναν πήλινο πίνακα που βρέθηκε στην Ασσυρία, υπάρχουν 16 υποδείξεις για οδοντικές ασθένειες διαφόρων ειδών, όπως εύσειστα δόντια, ελλείποντα δόντια, καθώς και οδηγίες για τον καθαρισμό των δοντιών.
Η οδοντιατρική της Μεσοποταμίας βασίζεται τόσο στα πλούσια φυτικά και ορυκτά φάρμακα, όσο και στη μαγεία και τον εξορκισμό.

1.2. Αίγυπτος

Η ιατρική της Αιγύπτου βρισκόταν ήδη την περίοδο της αρχαιότητας (2620–2100) σε περίοπτη θέση, όπως αποδεικνύεται με την κατανόηση των ιερογλυφικών το 1822.
Από τους 8 γνωστούς ιατρικούς πάπυρους, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν οι πάπυροι των Ebers και Smith, έτσι όπως ονομάστηκαν από τους μετέπειτα κατόχους τους.
Μια από τις συνταγές του πάπυρου Ebers αναφέρεται στη θεραπεία δοντιού, που έχει «φαγωθεί» στην περιοχή των ούλων και συνιστά: Κύμινο, ρητίνη φυστικιάς, κολοκύθα, αλέθονται σε σκόνη και τοποθετούνται στο δόντι.

Οι πολύπλοκες συνταγές που περιγράφονται στον πάπυρο Ebers οδηγούν στο συμπέρασμα, ότι στην αρχαία Αίγυπτο, η θεραπευτική αντιμετώπιση υπερείχε των χειρουργικών επεμβάσεων, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν ασκείτο χειρουργική ή προσθετική.
Σε μια κάτω γνάθο αρχαίας Αιγυπτιακής προέλευσης (2.500 π.Χ.) διαπιστώνονται π.χ. αλλοιώσεις, οι οποίες οφείλονται σε τρυπανισμό ή σε επουλώσεις θεραπευμένων συριγγίων.
Στην αρχαία Αίγυπτο δινόταν μεγάλη σημασία στην προφύλαξη. Το πλύσιμο των δοντιών με σόδα, αναφέρεται επανειλημμένα σε διάφορους πάπυρους.
Η οδοντιατρική άρχισε να ανεξαρτητοποιείται σαν ειδικότητα ήδη από το τέλος της 2ης Αιγυπτιακής δυναστείας, έτσι ώστε η οδοντιατρική σαν ειδικότητα της ιατρικής να έχει μια προϊστορία 4.500 ετών.

1.3. Κίνα

Για την ιατρική στην Κίνα, η καλύτερη ίσως πηγή είναι το βιβλίο του Dabry, που εκδόθηκε το 1863 και βασίστηκε σε παλαιά γραπτά και κυρίως στο εγχειρίδιο του βασιλιά Nuei, που είχε γραφτεί το 2.700 π.Χ. από τον αυτοκράτορα Houang–ty, θεμελιωτή της ιατρικής στην Κίνα. Δύο κεφάλαια αυτού του συγγράμματος αναφέρονται στις νόσους των δοντιών και των ούλων. Αναφέρεται, χαρακτηριστικά, το αρσενικό σαν φάρμακο για τα δόντια και «το ούρος» σαν φάρμακο για τα ούλα. Επίσης, ο «νυγμός δια πυρός» που γινόταν με θερμοκαυτήρες χρυσού ή αργύρου.

1.4. Φοίνικες

Αρχαιολογικά ευρήματα δείχνουν, ότι οι Φοίνικες είχαν μεγάλη προϊστορία στην Οδοντιατρική, εφόσον τα πιο παλιά δείγματα οδοντικής προσθετικής που έχουν βρεθεί, μέχρι σήμερα, αφορούν εργασία Φοινίκων, που βρέθηκε το 1841 σε νεκρόπολη της Σιδώνας. Πρόκειται για συρμάτινη περίδεση με χρυσό σύρμα από κυνόδοντα σε κυνόδοντα, η οποία συγκρατεί δύο πρόσθετα ανθρώπινα δόντια που έλειπαν.

1.5. Ετρούσκοι

Οι Ετρούσκοι, μπορούν να θεωρηθούν σαν οι καλύτεροι προσθετολόγοι της αρχαιότητας. Οι νεκροπόλεις – οι οποίες στο μεγαλύτερο μέρος τους έχουν διατηρηθεί σε καλή κατάσταση – του πολεμικού αυτού λαού, που κατοικούσε στη χερσόνησο των Απενίννων, από τον 9ο μέχρι τον 5ο αιώνα, παρουσιάζουν ευρήματα που μαρτυρούν το υψηλό επίπεδο στον τομέα της οδοντικής προσθετικής.
Οι Ετρούσκοι δε χρησιμοποιούσαν, όπως οι άλλοι σύγχρονοι λαοί, χρυσά σύρματα περίδεσης, αλλά ταινίες χρυσού, φάρδους μέχρι 20mm, και πάχους 1mm. Οι ταινίες αυτές χρησίμευαν για τη συγκράτηση πρόσθετων δοντιών ή για την ακινητοποίηση εύσειστων δοντιών. Τα πρόσθετα δόντια ήταν δόντια ζώων.
Από το γεγονός, ότι οι Ετρούσκοι χρησιμοποιούσαν καθαρό χρυσό για τις προσθετικές τους αποκαταστάσεις, ενώ το ενδιαφέρον τους συγκεντρωνόταν στην περιοχή των πρόσθιων δοντιών, οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι το κίνητρό τους δεν ήταν οι λειτουργικές απαιτήσεις, αλλά η καλή εμφάνιση.
Τα προσθετικά κομμάτια αποτελούσαν κοσμήματα και δείγματα κοινωνικής υπεροχής.

1.6. Αρχαία Ελλάδα

Το καθοριστικό άλμα, από τη μυθική δεισιδαίμονα ιατρική, στην επιστημονική ιατρική, έγινε στην Ελλάδα με το έργο του Ιπποκράτη. Ο θεμελιωτής της επιστημονικής ιατρικής γεννήθηκε στην Κω το 460 π.Χ. και πέθανε στη Λάρισα το 377 π.Χ.
Η προσφορά της ιπποκρατικής ιατρικής στην επιστήμη έχει ανυπολόγιστη αξία. Το έργο της είναι συγχρόνως ιατρικό και φιλοσοφικό, ανθρωπιστικό και μεθοδολογικό. Σήμερα, όσο ποτέ ίσως άλλοτε, είναι επίκαιρη η ανάγκη της φιλοσοφικής υποδομής του γιατρού, σύμφωνα με την ιπποκράτεια αντίληψη, που συνοψίζεται μέσα στη φράση «μετάγειν την ιατρικήν εις την σοφίαν και την σοφίαν εις την ιατρικήν, ιατρός γαρ φιλόσοφος ισόθεος». Δεν παρέλειψε επίσης να τονίσει - ο Ιπποκράτης - τη ρευστότητα των γνώσεων, τη σχετικότητα των διαγνώσεων και το περιορισμένο των ιατρικών δυνατοτήτων. Γιατί, όπως γράφει ο πρώτος ιπποκρατικός αφορισμός «ο βίος βραχύς, η τέχνη μακρή, ο καιρός οξύς, η πείρα σφαλερή και η κρίσης χαλεπή». Ο Ιπποκράτης αναγνωρίζεται παγκοσμίως σαν ο πατέρας της Ιατρικής. Στη λεγόμενη Ιπποκρατική Συλλογή (Corpus Ippocraticum) καταλαμβάνουν σημαντικό χώρο οι αναφορές σε οδοντοστοματολογικά προβλήματα, ενώ περιγράφονται τα δόντια με τρόπο που ουσιαστικά μοιάζει με το σημερινό. Η τερηδόνα δεν αποδίδεται πλέον στη δραστηριότητα των σκουληκιών, αλλά σε ενδογενείς παράγοντες (βλέννα), στην ιδιοσυστασία και τη διατροφή.
Η ανεύρεση, σ' έναν τάφο της Εύβοιας, μιας περίδεσης 4 δοντιών με χρυσό σύρμα από τον 4ο π.Χ. αιώνα, αποτελεί χειροπιαστή απόδειξη της οδοντιατρικής δραστηριότητας της εποχής εκείνης.
Στα συγγράμματα του Ιπποκράτη «οδοντοφυΐα», «φύσις του ανθρώπου» και «φύσις των τροφών», αναφέρεται ότι τα σπέρματα των δοντιών υπάρχουν και στα έμβρυα. Πρώτος αυτός αποκαλεί τους τρίτους γομφίους «οδόντας της φρονήσεως». Τέλος, στο «περί κοινών νόσων», περιγράφει ασθένειες των ούλων και τον τρόπο «εκρίζωσης» των δοντιών.
Ο Ιπποκράτης ήταν πολέμιος της εξαγωγής των δοντιών και πίστευε στη διατήρησή τους με διάφορα μέσα.
Η φράση «μη αποσπάτε, θεραπεύετε», αποδίδεται στον Κέλσο, μαθητή του Ιπποκράτη.

1.7. Νεώτεροι χρόνοι

Κατά τους μεσαιωνικούς χρόνους, όπως όλες οι επιστήμες, έτσι και η οδοντιατρική γνώρισε ελάχιστη πρόοδο. Ο οπισθοδρομισμός, η θρησκοληψία, η αμάθεια, καθώς και η έλλειψη γραπτών τεκμηρίων, καθυστέρησαν την ανάπτυξη της επιστήμης. Όμως, παρ' όλα αυτά, μεμονωμένα άτομα συνέχιζαν τους προσωπικούς τους αγώνες για την πρόοδο της επιστήμης.
Προς το τέλος του Μεσαίωνα ιδρύονται πανεπιστήμια στην Μπολώνια, το Παρίσι, την Οξφόρδη και το Μονπελιέ, τα οποία περιλαμβάνουν ιατρικές σχολές. Η οδοντιατρική, όμως, εξακολουθεί να παραμένει μια τέχνη, που τα μυστικά της μεταβιβάζονται από τεχνίτη σε τεχνίτη και δεν ανακοινώνονται σε γραπτά κείμενα. Στα 1548 εκδίδεται το πρώτο βιβλίο που ασχολείται αποκλειστικά με την οδοντιατρική, από το Γερμανό Walter Herman Ryff. Σε αντίθεση με όλα τα προηγούμενα βιβλία ιατρικής, το βιβλίο του Ryff είναι γραμμένο σε απλή γλώσσα, αντί των λατινικών που ήταν η γλώσσα των συγγραμμάτων.
Καινοτομίες που εισάγονται στον τομέα των υλικών, είναι η χρήση της ευγενόλης

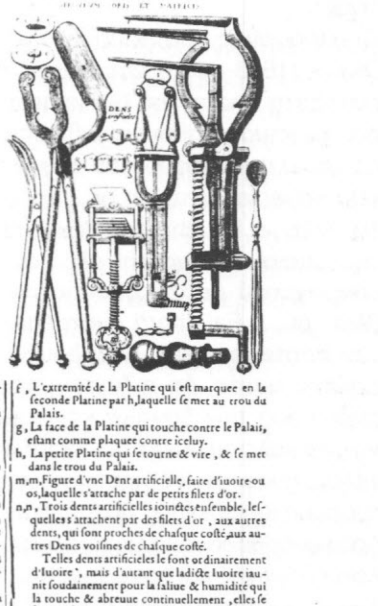
(γαρυφαλέλαιο) από τον Ambroise Paré, (1589) και τον Riviere (1562). Λίγο νωρίτερα, ο Arculonus χρησιμοποιεί φύλλα χρυσού για έμφραξη τερηδονισμένων δοντιών. Παράλληλα, ο Giovanni da Vigo αναφέρεται για πρώτη φορά στην απομάκρυνση της τερηδονισμένης ουσίας πριν την έμφραξη του δοντιού.

Στα γραπτά του Θεόφιλου (11ος αιώνας), περιγράφονται μέθοδοι κατασκευής χυτών μεταλλικών αντικειμένων και αναγνωρίζει κανείς τη μέθοδο του «χαμένου κεριού». Οι συγγραφείς δεν αναφέρουν τη μέθοδο σαν πρότυπη, αλλά μάλλον θεωρείται μια συνηθισμένη πρακτική των τεχνιτών της εποχής. Στα ίδια έργα αναφέρονται διάφοροι τρόποι συγκόλλησης των μετάλλων και η χρήση του βόρακα, χωρίς όμως να γίνεται κανένας συσχετισμός με την οδοντιατρική.

Ο Ambroise Paré περιέγραψε τρόπους εφαρμογής προσθετικών εργασιών, καθώς και εργαλεία για την έμφραξη των δοντιών. Ακόμη, έκανε μετεμφυτεύσεις δοντιών, παρ' ότι είχε αμφιβολίες για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου του. Το 1581 ο Urbain Hémard κάνει τις πρώτες παροχετεύσεις ακρορριζικών αποστημάτων μέσω των ριζικών σωλήνων, κάνοντας συγχρόνως ενδοδοντική θεραπεία. Το 1605 ο Artus d' Embry περιγράφει την κατασκευή προσθετικών εργασιών από οστά ή δόντι καρχαρία, τα οποία συνδέονταν με νήμα χρυσού ή αργύρου. Φυσικά, οι προσθετικές αυτές εργασίες, εξυπηρετούσαν μόνο αισθητικές ανάγκες. Ο ίδιος περιγράφει τρόπους έμφραξης των δοντιών με χρυσό ή μόλυβδο. Από μια περιγραφή του Hortius, γιατρού καθηγητή του πανεπιστημίου του Helmstatt, εικάζεται, ότι το 1594 στη Γερμανία υπήρχαν οδοντίατροι που κατασκεύαζαν χρυσές στεφάνες.

Η πρώτη προσπάθεια να ξεφύγει ο άνθρωπος από τα κοκκάλινα υλικά, υπήρξε εκείνη του Jacques Guillemeau (1550–1613), ο οποίος πρότεινε για την αντικατάσταση δοντιών ένα εύπλαστο υλικό, αποτελούμενο από άσπρο κερί, ρητίνη ελιάς, σκόνη μαστίχας, τριμμένα άσπρα κοράλλια και μαργαριτάρια (Εικ. 1.1.). Τα δόντια που κατασκευάζονταν με τον τρόπο αυτό, όπως ήταν φυσικό, δεν άντεχαν στις δυνάμεις της μάσησης.

Με την ανακάλυψη του Ινδικού θαλάσσιου δρόμου προς την Ευρώπη, χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή οδοντοστοιχιών το ελεφαντόδοντο. Η διάμετρος του ελεφα-

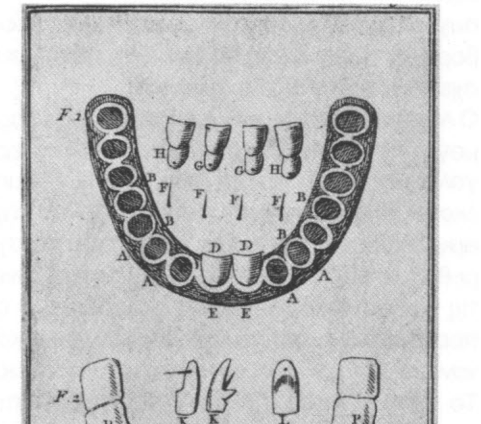


f, L'extremité de la Platine qui est marquee en la seconde Platine par h, laquelle se met au trou du Palais.
g, La face de la Platine qui touche contre le Palais, estant comme plaquee contre iceluy.
h, La petite Platine qui se tourne & vire, & se met dans le trou du Palais.
m,m, Figure d'vne Dent artificielle, faite d'iuoire ou os, laquelle s'attache par de petits filets d'or.
n,n, Trois dents artificielles ioinctes ensemble, lesquelles s'attachent par des filets d'or, aux autres dents, qui sont proches de chasque costé, aux autres Dents voisines de chasque costé.

Telles dents artificieles se font ordinairement d'Iuoire, mais d'autant que ladicte Iuoire iaunit soudainement pour la saliue & humidité qui la touche & abreuue continuellement, elles se feront plus commodement de quelque autre os, pourueu qu'il soit fort solide, cõme peut estre celuy du poisson nommé Rouart. Or promptement & facilement chacun peut faire des dents artificielles, d'vne cire blanche grenee, à laquelle (estant fonduë auec tant soit peu de la gomme *Elemi*) on aura adiousté poudres de Mastic, Coral blanc, & perles subtillement puluerisees, & telle paste sera gardee pour en former vne ou plusieurs dents. Ceste paste peut aussi seruir à mettre dedans vne dent creuse, afin d'empescher qu'il ne tombe & se cache quelque viande en mangeant, qui les pourrist d'auantage, & excite souuent grande douleur.

Εικ. 1.1. Φωτογραφία και επεξηγηματικό κείμενο από το χειρουργικό έργο του Jaques Guillemeau. Στην τελευταία παράγραφο του κειμένου περιγράφεται το υλικό του συγγραφέα, για την κατασκευή δοντιών. (Από το ινστιτούτο ιστορίας της ιατρικής του πανεπιστημίου του Βερολίνου).

ντόδοντου, η οποία φτάνει μέχρι 12 cm., το έκανε ιδιαίτερα κατάλληλο για το σκάλισμα ολόκληρων οδοντοστοιχιών.
Ο καθηγητής Anton Nuck (1650–1692) συνιστούσε, για την κατασκευή οδοντοστοιχιών, τη χρησιμοποίηση, αντί του ελεφαντόδοντου, των πιο σκληρών δοντιών του ιπποπόταμου. Από τους τομείς και τους κυνόδοντες του ιπποπόταμου σκαλίζονταν μερικές οδοντοστοιχίες. Η συγκράτηση αυτών των μερικών οδοντοστοιχιών με τα υπόλοιπα δόντια, γινόταν με σφήνες από λινάρι.
Ο χειρουργός του Λουδοβίκου XIV Pierre Dionis (1643–1718) επέστρεψε πάλι στην εύπλαστη πάστα του Guillemeau. Αργότερα, χρησιμοποιήθηκαν ανθρώπινα δόντια, τα οποία προμηθεύονταν από νοσοκομεία, νεκροταφεία και πεδία μαχών.
Το 1728, ο Fauchard εκδίδει σύγγραμμα, στο οποίο περιέχονται όλες οι πληροφορίες σχετικά με την οδοντιατρική. Στο βιβλίο του, ο Fauchard ανατρέπει δοξασίες και προτείνει νέες μεθόδους. Αναφέρει πρώτος αυτός, ότι η ζάχαρη προκαλεί τερηδονισμό των δοντιών και προτρέπει να γίνεται καλό πλύσιμο των δοντιών.
Τέλος, αναφέρει οδοντοτεχνικές συσκευές, τρόπους κατασκευής οδοντοστοιχιών, περιγράφει ορθοδοντικά μηχανήματα και εργαλεία εξαγωγής και τροχισμού των δοντιών.
Σαν εμφρακτικά υλικά ο Fauchard αναφέρει το χρυσό, το μόλυβδο και τον κασσίτερο. Ο Fauchard χρησιμοποιούσε τεχνητά δόντια από ελεφαντόδοντο ή φυσικά δόντια, κατάλληλα διαμορφωμένα, τα οποία στήριζε πάνω σε φυσικές ρίζες με ξύλινους άξονες. Την εποχή εκείνη υπήρχαν ήδη τροχοί για το τρόχισμα και την επιπέδωση των δοντιών, που είχαν παρουσιαστεί από τον Ολλανδό Kornelis van Soolingen.
Ο Etienne Bourdet (1722–1789) κατασκεύασε σ' ένα χρυσοχόο τη μεταλλική βάση μιας οδοντοστοιχίας, της οποίας το αποτύπωμα είχε πάρει από το στόμα με κερί. Πάνω σ' αυτήν, τοποθετήθηκαν ανθρώπινα δόντια με κομμένες ρίζες. Στη συνέχεια, η χρυσή βάση της οδοντοστοιχίας εφυαλωνόταν με κεραμική μάζα, περισσότερο ή λιγότερο κόκκινη, ανάλογα με την υπόδειξη του οδοντογιατρού (Εικ. 1.2.).
Το πρώτο βιβλίο που ανέφερε τη μηχανική στην οδοντιατρική, ήταν του Claude Mouton το 1746, ο οποίος περιέγραφε χρυσές πρεσσαριστές στεφάνες, κατασκευασμένες από ένα κομμάτι μετάλλου, καθώς και τη χρήση χρυσών αγκίστρων αντί για προσ-



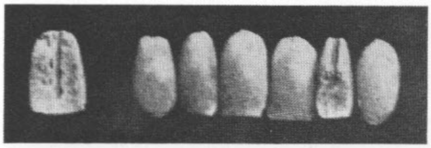
Εικ. 1.2. Η μεταλλική βάση μιας οδοντοστοιχίας κάτω γνάθου του Etienne Bourdet (1756). (Από το ινστιτούτο ιστορίας της ιατρικής του πανεπιστημίου του Βερολίνου).

δέσεις, για τη συγκράτηση των τεχνητών δοντιών.

Την πρώτη περιγραφή εκμαγείου γνάθου χρωστάμε στο βερολινέζο οδοντογιατρό της αυλής του Φρειδερίκου του Μεγάλου Philipp Pfaff. Η τεχνική που εφάρμοσε είναι η εξής: Πήρε ένα αποτύπωμα με βουλοκέρι, που το μαλάκωσε πριν με ζεστό νερό και το σκλήρυνε, μετά την αποτύπωση, με κρύο νερό. Κατόπιν, κατασκεύασε από σκόνη γύψου ανακατεμένη με νερό έναν πολτό, που τον έριξε μέσα στο αποτύπωμα, το οποίο είχε προηγούμενα επαλείψει με αμυγδαλέλαιο. Στη συνέχεια, άφησε τον πολτό να σκληρύνει και πήρε έτσι ένα εκμαγείο με όλες τις λεπτομέρειες.

Λίγο πριν από την πτώση της Βαστίλλης (1789) και την έναρξη της Γαλλικής Επανάστασης, η οποία έθεσε απότομο τέλος στο θεσμό των αυλικών γιατρών, γεννήθηκε στο Παρίσι η ιδέα των δοντιών από πορσελάνη. Ένας φαρμακοποιός από το γαλλικό προάστειο Saint Germain, ονόματι Duchateau, προκειμένου να απαλλαγεί από τα δύσοσμα δόντια του, έψησε μια οδοντοστοιχία από πορσελάνη. Η επιτυχία ήταν απόλυτη, αλλά η προσπάθεια αξιοποίησης της εφεύρεσης σε άλλους ασθενείς δεν απέδωσε, λόγων των ελλειπών γνώσεων του φαρμακοποιού κι έτσι η οδοντοστοιχία από πορσελάνη περιέπεσε στην αφάνεια.

Σημαντική βελτίωση των δοντιών από πορσελάνη επιτεύχθηκε στην αρχή του 19ου αιώνα, από τον εγκατεστημένο στο Παρίσι Ιταλό Giuseppangelo Fonzi (1768–1840). Ενώ μέχρι τότε, τα τεχνητά δόντια ψήνονταν μαζί με τη βάση της οδοντοστοιχίας σε ένα κομμάτι, ο Fonzi δημοσίευσε το 1808 μια μέθοδο για την κατασκευή μεμονωμένων δοντιών από πορσελάνη με ενσωματωμένο ένα καρφί (Εικ. 1.3.). Ο Fonzi είχε, επίσης, παρασκευάσει 26 σκιές ή αποχρώσεις για την πορσελάνη, με τη χρήση μεταλλικών οξειδίων.

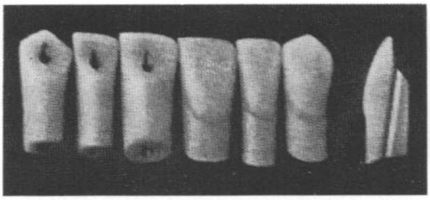


Εικ. 1.3. «Dents torro–métalliques», τα πρώτα μεμονωμένα δόντια με καρφίδες.

Στις αρχές του 19ου αιώνα, η εξέλιξη της οδοντιατρικής μετατοπίστηκε από την Ευρώπη στο Νέο Κόσμο. Τα πορσελάνινα δόντια του Fonzi βρήκαν το δρόμο για τη Β. Αμερική το 1817, μέσω του παριζιάνου Antoine Planton (1774–1839). Σε μαζικότερη, όμως, παραγωγή κατασκευάστηκαν το 1825, από έναν κοσμηματοποιό, στη Φιλαδέλφεια, ονόματι Samuel Wesley Stockton (1800–1872). Αυτό τον ανάγκασε να πάρει στο εργοστάσιο για βοήθεια δύο ανηψιούς του. Διηγούνται, ότι ο ένας από αυτούς, ο οποίος κέρδιζε 6 δολλάρια την εβδομάδα, τον παρακάλεσε για αύξηση ενός δολλαρίου. Ο θείος λέγεται ότι είπε: «Είναι αρκετά όσα παίρνεις Sam», με αποτέλεσμα ο ανηψιός να δηλώσει παραίτηση και να αρχίσει από το 1814 να κατασκευάζει μόνος του δόντια. Αυτός ο ανηψιός ονομαζόταν Samuel Stockton White (1822–1879) και είναι ο ιδρυτής της φίρμας S.S. White, που ανθεί μέχρι και σήμερα.

Επίσης κοσμηματοπώλης ήταν αρχικά ο Claudius Ash, που υπήρξε ιδρυτής της Βρετανικής παγκόσμιας φίρμας Ash, Son's and Company, η οποία κατασκεύασε το 1837, πορσελάνινα δόντια με μια κεντρική αύλακα, που μπορούσαν να συγκολληθούν με ένα μεταλλικό καρφί που υπήρχε στη βασική πλάκα (Εικ. 1.4.).

Ένας από τους σημαντικότερους σταθμούς στην ιστορία των οδοντιατρικών υλικών, υπήρξε ο βουλκανισμός του καουτσούκ από τον Charles Goodyear. Το 1855 ο Goodyear



Εικ. 1.4. Τα πρώτα σωληνωτά δόντια του Claudius Ash (1837).

πήρε την αποκλειστικότητα κατασκευής οδοντοστοιχιών από καουτσούκ στην Αμερική. Ο Hoffmann - Axthelm αναφέρει σαν εφευρέτες του βουλκανισμού τον Th. Hancock για την Αγγλία, τους Lüdersdorf και Benzinger για τη Γερμανία, και τον Nelson Goodyear για την Αμερική. Σε δημοσιεύσεις που έγιναν γύρω στο 1860, αναφερόταν σαν υλικό βασικών πλακών των οδοντοστοιχιών το αλουμίνιο, το οποίο κατασκευάστηκε χημικά το 1827 από τον Woehler (Göttingen). Το μειονέκτημα αυτού του υλικού, ήταν ότι εμφάνιζε αλλοιώσεις στο στόμα μετά από μερικούς μήνες.

Από τις αρχές του 19ου αιώνα, η οδοντιατρική επιστήμη αρχίζει να μπαίνει σε επιστημονική βάση. Οριακή χρονολογία είναι το 1840, οπότε ιδρύεται η οδοντιατρική σχολή της Βαλτιμόρης και η Αμερικανική Οδοντιατρική Ομοσπονδία, ενώ παράλληλα εκδίδεται το πρώτο οδοντιατρικό περιοδικό. Έτσι, με την ίδρυση Πανεπιστημιακού Οδοντιατρικού Ιδρύματος, παραμερίζονται οι εμπειρικοί και οι κουρείς - οδοντίατροι και γίνονται σοβαρές προσπάθειες εξέλιξης της επιστήμης.

Σ' αυτή την περίοδο οι Γάλλοι οδοντίατροι είχαν το προβάδισμα, τόσο στη χρήση νέων υλικών, όσο και στις τεχνικές που συνεχώς βελτιώνονται. Οι άλλες χώρες και κυρίως οι Ηνωμένες Πολιτείες, υιοθετούν εύκολα κάθε εξέλιξη και σύντομα ιδρύονται μεγάλα εργοστάσια παραγωγής οδοντιατρικών υλικών, τα οποία και σήμερα εξακολουθούν να κυριαρχούν στην αγορά. Η παράλληλη ανάπτυξη των άλλων επιστημών, όπως της Φυσικής, της Χημείας, της Μηχανικής και της Βιολογίας είχε σαν αποτέλεσμα την εξέλιξη και της Οδοντιατρικής, ιδιαίτερα στον τομέα παραγωγής υλικών αποκατάστασης.

Το 1826 στο Παρίσι, ο Μ. Taveau ανακοινώνει τον συνδυασμό αργύρου και υδραργύρου που τον ονομάζει «ασημένια πάστα». Η εισαγωγή του νέου αυτού υλικού θα διχάσει τις γνώμες των οδοντιάτρων, ιδιαίτερα της Αμερικής, μέχρι την οριστική και καθολική παραδοχή του αμαλγάματος στο τέλος του 19ου αιώνα. Ο «πόλεμος του αμαλγάματος» όπως ονομάστηκε, έδωσε το ερέθισμα στους επιστήμονες της εποχής για συνεχή προσπάθεια βελτίωσης του νέου υλικού, ώστε να γίνει τελικά ανταγωνίσιμο με τον χρυσό, που ήταν σε ευρεία χρήση σαν εμφρακτικό υλικό.

Πολλά υλικά που βρίσκονται σήμερα σε χρήση, άρχισαν να βρίσκουν εφαρμογή στην οδοντιατρική κατά την περίοδο 1840–1900. Η γύψος χρησιμοποιείται για αποτυπώματα και η γουταπέρκα σαν εμφρακτικό υλικό. Στην αρχή, η γουταπέρκα διαλυόταν σε χλωροφόρμιο (χλωροπέρκα), αργότερα όμως χρησιμοποιήθηκε μόνη της κυρίως για έμφραξη ριζικών σωλήνων. Το 1847 ο Asa Hill χρησιμοποιούσε γουταπέρκα με οξείδιο του ψευδαργύρου, μια σύνθεση που αργότερα έδωσε τη βάση για τα υλικά προσωρινής έμφραξης. Την ίδια χρονιά, στον τομέα των μετάλλων σπάζει το μονοπώλιο του χρυσού, καθώς παρουσιάζονται κράματα πλατίνας - χρυσού απέναντι στα μέχρι τότε χρησιμοποιούμενα φύλλα χρυσού. Ο βουλκανίτης ανακαλύπτεται στα 1851 και το 1855 έχει ήδη παρουσιαστεί σαν υλικό βάσης οδοντοστοιχιών, ενώ λίγο

αργότερα χρησιμοποιείται και ο σελλουλοΐτης για τον ίδιο σκοπό. Τέλος, η κονία φωσφορικού ψευδαργύρου εμφανίζεται στα 1879 και καθιερώνεται σαν συγκολλητικό και εμφρακτικό υλικό, ενώ λίγο αργότερα εμφανίζονται οι πυριτικές κονίες.

Ο αριθμός των νέων αυτών υλικών που δόθηκαν στο οδοντιατρικό επάγγελμα, δεν έλυσε όλα τα υπάρχοντα προβλήματα. Η πορσελάνη δεν είχε φτάσει στην τελική της μορφή σαν υλικό αποκατάστασης, παρ' όλο ότι γίνονταν διάφορα πειράματα με οπτή πορσελάνη για ένθετα, στεφάνες, καθώς και δόντια οδοντοστοιχιών πάνω σε βάσεις από βουλκανίτη. Η ανακάλυψη φούρνων πορσελάνης με πετρέλαιο στην αρχή, αέριο ή ηλεκτρικό ρεύμα αργότερα, έδωσε τη δυνατότητα κατασκευής οπτής πορσελάνης υψηλού σημείου τήξης και το 1905 ο J.Q.Byram δημοσιεύει ένα σύγγραμμα, στο οποίο περιέγραφε την τεχνική κατασκευής ένθετων πορσελάνης.

Στον τομέα του αμαλγάματος ο Black, το 1895, δημοσιεύει τις μελέτες του με ακριβείς μετρήσεις για τη συμπεριφορά του αμαλγάματος σε διάφορες δοκιμασίες και έτσι αρχίζει μια σειρά πειραμάτων σε διάφορα εργαστήρια, για τις ιδιότητες του αμαλγάματος. Βέβαια, ακόμα δεν υπάρχουν καθορισμένα πρότυπα ή δοκιμασίες, γι' αυτό και τα αποτελέσματα δεν είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους. Τελικά, το 1919 η κυβέρνηση των ΗΠΑ θα ζητήσει από το National Bureau of Standards να καθιερώσει προδιαγραφές για το αμάλγαμα, που θα πρέπει να χρησιμοποιείται από ομοσπονδιακούς φορείς. Αρχίζει, μ' αυτό τον τρόπο, η τυποποίηση και ταξινόμηση των οδοντιατρικών προϊόντων και η έρευνα θα στραφεί στην ανακάλυψη και παραγωγή υλικών, με καθορισμένες εκ των προτέρων επιθυμητές ιδιότητες για συγκεκριμένη χρήση.

Κατά το τέλος του 19ου αιώνα άρχισαν να εμφανίζονται οι πρώτες μελέτες για τη χύτευση. Ο Aguilhan de Saran, στο Παρίσι, κατασκεύασε χυτά ένθετα από χρυσό 24Κ, με τρόπο όμως πολύ διαφορετικό από τον σημερινό τρόπο χύτευσης. Χρειάστηκε να περάσουν 20 χρόνια για να παρουσιαστεί η μέθοδος του «χαμένου κεριού» από τον Taggart το 1907 στο Σικάγο. Το πιο παράδοξο είναι, ότι αυτή είχε περιγραφεί εκατοντάδες χρόνια νωρίτερα. Εξ άλλου, την ίδια χρονιά, ο Solbrig στο Παρίσι κατασκεύασε χυτά ένθετα από χρυσό με παρόμοιο τρόπο.

Παράλληλα με το πρόβλημα της χύτευσης, σαν νέα μέθοδος, στις αρχές του αιώνα μας, αρχίζει η προσπάθεια για χρήση νέων υλικών. Η αναζήτηση αυτή, που σκοπό έχει την λύση των προβλημάτων της καθημερινής πράξης, αρχίζει να αποδίδει με ολοένα αυξανόμενο ρυθμό. Τα χρόνια που ακολούθησαν, μέχρι σήμερα, χαρακτηρίζονται από την είσοδο πρωτοποριακών υλικών στην οδοντιατρική, με τελικό αποτέλεσμα την τελειοποίηση τόσο των κλινικών, όσο και των εργαστηριακών υλικών και μεθόδων.

Ο μεγάλος αριθμός των νέων υλικών, η μελέτη τόσο σε βάθος όσο και σε πλάτος των ιδιοτήτων τους, καθώς και η έρευνα για την περαιτέρω βελτίωσή τους, καθιέρωσαν την επιστήμη των οδοντιατρικών υλικών σαν ξεχωριστή οντότητα στο φάσμα των κλάδων της οδοντιατρικής.

Χρονολογικά, τα πρώτα νέα υλικά αρχίζουν να εμφανίζονται στη δεκαετία του 1920, όπου παρουσιάζεται το άγαρ–άγαρ. Αργότερα, γύρω στο 1930, παράγονται τα πρώτα κράματα χρωμίου–κοβαλτίου για μερικές οδοντοστοιχίες, καθώς και οι ακρυλικές ρητίνες για βάσεις ολικών οδοντοστοιχιών που αντικαθιστούν το καουτσούκ.

Λίγο πριν από το 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο, εισάγεται στην οδοντιατρική το αλγινικό υδροκολλοειδές, για να αντικαταστήσει το

άγαρ - άγαρ, ενώ η έρευνα ουσιαστικά σταματά. Στη δεκαετία 1950 - 60 τα πιο σημαντικά υλικά είναι τα ελαστικομερή αποτυπωτικά της μερκαπτάνης και της σιλικόνης, που βελτιώνουν τη σταθερότητα των διαστάσεων των αποτυπωμάτων, ενώ στην δεκαετία του '70 εμφανίζονται οι βινυλ-πολυσιλοξάνες και οι πολυαιθέρες, που φαίνεται να λύνουν το πρόβλημα της σταθερότητας των διαστάσεων των αποτυπωμάτων.

Την ίδια περίοδο εμφανίζονται οι πυριτικές και οι ακρυλικές κονίες για εμφράξεις πρόσθιων δοντιών, ενώ γύρω στο 1962 εμφανίζονται οι σύνθετες ρητίνες, των οποίων η εξέλιξη και βελτίωση είναι ραγδαία. Έτσι, στις μέρες μας, με τις σύνθετες ρητίνες μπορεί να πετύχει κανείς θαυμάσια αισθητικά αποτελέσματα, ενώ παράλληλα οι νέες αυτές ρητίνες φαίνεται να έχουν ικανοποιητική αντοχή.

Στον τομέα των κραμάτων, η αύξηση της τιμής του χρυσού στην δεκαετία του '70 θα δώσει το ερέθισμα για την όλο και ευρύτερη χρησιμοποίηση κραμάτων μέσης και χαμηλής περιεκτικότητας σε χρυσό.

Συγχρόνως, γίνεται προσπάθεια αναζήτησης εναλλακτικών κραμάτων χωρίς χρυσό, με αποτέλεσμα να αρχίσει η ευρεία παραγωγή και χρησιμοποίηση των κραμάτων αργύρου-παλλαδίου, παλλαδίου-αργύρου και νικελίου-χρωμίου.

Τα προβλήματα (πραγματικά ή υποθετικά) που δημιουργούνται από τη χρησιμοποίηση των κραμάτων αυτών για προσθετικές εργασίες, ωθούν τις βιομηχανίες κεραμικών σε μια προσπάθεια βελτίωσης της πορσελάνης, ώστε να γίνει δυνατή η κατασκευή μεταλλοκεραμικών αποκαταστάσεων εφάμιλλων, από πλευράς ανθεκτικότητας, με εκείνες των κραμάτων χρυσού.

Παράλληλα με την ανακάλυψη των νέων αυτών υλικών, αρχίζει και μια αναθεώρηση στον τρόπο εξέτασης των υλικών. Έτσι, εκτός από τις μηχανικές ιδιότητες και τη δομή, οι ερευνητές αρχίζουν να εξετάζουν και τις αντιδράσεις των ιστών του στόματος, που προκαλούνται από τα διάφορα υλικά. Καθιερώνεται, μ' αυτόν τον τρόπο, το κεφάλαιο της βιοσυμβατότητας, που αποκτά ολοένα και μεγαλύτερη σημασία.

Το σημερινό επίπεδο εξέλιξης των οδοντιατρικών υλικών, ενώ είναι σε θέση να εξασφαλίζει υψηλής στάθμης οδοντιατρική περίθαλψη, προϋποθέτει παράλληλα αυξημένες γνώσεις για τη σωστή χρήση και εφαρμογή των υλικών αυτών. Η έρευνα, επίσης, γύρω από τα οδοντιατρικά υλικά απαιτεί τη συμμετοχή επιστημόνων από διαφορετικούς κλάδους (χημικών, φυσικών, μεταλλουργών κ.λπ.) για τη συνεχή τους βελτίωση και εξέλιξη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αδάμ Α.Κ.: Οδοντιατρικά υλικά. Εκδ. Γ. Παρισιάνος Αθήνα **1973.**

Αδάμ Α.Κ., Δρούκας, Β. : Στοιχεία Ακίνητης Οδοντικής Προσθετικής, Εκδ. Παρισιάνος, Αθήνα **1981.**

Axthelm W.: Zur Geschichte des Zahnersatzes. «Die Quintessenz». Heft: 12 (1969), 1 (1970), 2 (1970), 3 (1970), 4 (1970), 5 (1970).

Καφούσιας Κ. Ν.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984.**

Craig, R.G.: Restorative dental materials. Sixth ed. C.V. Mosby, St. Louis - Toronto - London, **1980.**

Craig R.G.: Restorative dental materials. Seventh edition the C.V. Mosby Co **1985.**

Dick Wilhelm.: Das zahnärztliche Institut der Univ.

Berlin im Rahmen der Entwicklung der Zahnheilkunde als Universitäts - Lehrfach. Dt. Zahn - Mund - Kiefer Heil, 1, **1934.**

Eichner K.: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band I, A. Hüthig, Verlag, Heidelberg, **1981.**

Falck K.: Einführung in die Werkstoffkunde für Zahnärzte 2. Aufl. München **1948.**

Guerini N.A.: History of dentistry. Mulford House New York **1969.**

Guerini V.: A history of dentistry, Philadelphia, Lea & Febiger **1909.**

Lufkin A.W.: A history of dentistry. Philadelphia 2nd edition, Lea & Febiger **1948.**

Μήτσης Φ.Ι.: Εισαγωγή στην Οδοντιατρική και την Ιστορία της Οδοντιατρικής. Αθήνα **1980.**

Παπαζαφειρόπουλος Σωτ. Π.: Οδοντοϊατρική. Λειψία **1923.**

Phillips R.W.: Skinner's Science of dental materials W.B. Saunders Co. Eight edition **1982.**

Rock Th.D.: Über die Hippopotamus, - Zähne oder Hauer. Zahnarzt, Leipzig 16: 238, **1861.**

Shell J.S.: Hodgen - Shell Dental Materials, St. Louis, The C.V. Mosby Co. **1938.**

Schoenbeck F.: Zahnärztliche Werkstoffkunde 3 Aufl. Leipzig **1942.**

Schulz H.H., Leichlingen.: Zur Geschichte der Prothetik. Dental Labor, 2:**1978.**

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Taylor J.A.: History of dentistry, Philadelphia, Lea & Febiger **1922.**

Townsend R.B.: Porcelain teeth and the Chevalier Dubois de Chemant, Dent. Mag. & Oral Topics 58:249, **1941.**

Tylman S.D. and Malone, P.: Theory and practice of crown and fixed partial prosthodontics (bridge), ed. 7. St. Louis, The C.V. Mosby Co. **1978.**

Weber J.H.C.: Bemerkungen über einige in der Zahntechnik verwendete Materialien, Zahnarzt. Leipzig 14: 321, **1859.**

Weikart P.: Werkstoffkunde für Zahnärzte. 4. Aufl. München **1966.**

Weinberger B.W.: The dental art in ancient Egypt, J.Am.Dent. Assoc. 34:170, **1947.**

Weinberger B.W.: An introduction to the history of dentistry, St. Louis, the C. V. Mosby Co, **1948.**

2. Στοιχεία ατομικής φυσικής

2.1. Η δομή του ατόμου

Οι μικρότεροι δομικοί λίθοι της ύλης, που διατηρούν ακόμα στο ακέραιο όλες τις ιδιότητες του αντίστοιχου στοιχείου ύλης, ονομάζονται άτομα. Τα διάφορα στοιχεία ύλης διαφέρουν μεταξύ τους ανάλογα με τη δομή των ατόμων τους. Τα ατομικά πρότυπα είναι τεχνητά μοντέλα, τα οποία, αν και δεν απεικονίζουν πιστά την πραγματικότητα, μας επιτρέπουν να κατανοήσουμε πολλές από τις ιδιότητες των ατόμων. Επειδή η επιστήμη συνεχώς διευρύνεται, κατά καιρούς διατυπώθηκαν διάφορες απόψεις σχετικά με τη δομή του ατόμου. Τα ατομικά πρότυπα που ισχύουν σήμερα, βασίζονται στη θεωρία που υποστηρίζει, ότι το άτομο δεν είναι συμπαγές, αλλά αποτελείται από ακόμα μικρότερα τμήματα ύλης, τα πρωτόνια, τα ηλεκτρόνια και τα νετρόνια.
Τα άτομα και τα συστατικά τους είναι πολύ μικρά και γι' αυτό, αν θέλουμε να αποδώσουμε τη μάζα τους σε χιλιόγραμμα θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε πολύ μικρούς αριθμούς. Αντί γι' αυτό, συχνά χρησιμοποιούμε την ατομική μονάδα μάζας (σύμβολο U, προερχόμενο απο την αγγλική λέξη UNIT, που σημαίνει μονάδα). Μια ατομική μονάδα μάζας είναι το 1/12 της μάζας ενός ατόμου άνθρακα. Όπως είναι ευνόητο, πρόκειται για μια σχετική μονάδα. Τα πρωτόνια και τα νετρόνια έχουν περίπου την ίδια μάζα (περίπου 1U). Η μάζα του ηλεκτρονίου φτάνει μόνο στο 1/1836 της μάζας του πρωτονίου.
Τα πρωτόνια έχουν θετικό ηλεκτρικό φορτίο. Τα ηλεκτρόνια έχουν ίσο, αλλά αρνητικό φορτίο. Τα φορτία αυτά ονομάζονται στοιχειώδη φορτία και αποδίδονται με το σύμβολο e. Τα νετρόνια είναι ηλεκτρικώς ουδέτερα (Πίνακας 2.1.).

Πίνακας 2.1.

Σωματίδια	Πρωτόνιο	Νετρόνιο	Ηλεκτρόνιο
Σύμβολο	P	n	e
Μάζα	1,007U $1{,}673.10^{-24}$g	1,009U $1{,}675.10^{-24}$g	$5{,}486.10^{-4}$U $9{,}1085.10^{-28}$g
Ηλεκτρική Φόρτιση	+1e	0	-1e

Τα πρωτόνια και τα νετρόνια απαρτίζουν τον πυρήνα (Nucleus) και γι'αυτό ονομάζονται και νουκλεόνια. Για την περιγραφή κάθε ατόμου χρειάζονται: Ο αριθμός Α (συνολικός αριθμός νουκλεονίων), που λέγεται μαζικός αριθμός και ο αριθμός Ζ (αριθμός πρωτονίων), που λέγεται ατομικός αριθμός.
Το συνολικό φορτίο του πυρήνα καθορίζεται απο τα πρωτόνια και είναι +Ze.
Γενικά, ο αριθμός των ηλεκτρονίων, σε οποιοδήποτε άτομο, είναι ίσος με τον αριθμό των πρωτονίων Ζ και, επομένως, το άτομο στο σύνολό του είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Σε ορισμένες όμως περιπτώσεις, ένα άτο-

μο είναι δυνατό ν'αυξήσει ή να ελαττώσει τον αριθμό των ηλεκτρονίων του, οπότε παύει να είναι ουδέτερο και αποκτά αρνητικό ή θετικό φορτίο αντίστοιχα. Ένα ηλεκτρικά φορτισμένο άτομο ονομάζεται ιόν*.
Μια και όπως προαναφέραμε η μάζα του νουκλεονίου είναι περίπου 1.840 φορές μεγαλύτερη από τη μάζα του ηλεκτρονίου, η μάζα των ατόμων είναι πρακτικά ίση με τη μάζα του πυρήνα και συγκεντρωμένη σε μια μικρή περιοχή με διάμετρο 10^{-12} cm. Ο υπόλοιπος ατομικός χώρος (με διάμετρο 10^{-8} cm) είναι διαθέσιμος για την κίνηση των ηλεκτρονίων και είναι πρακτικά κενός, λόγω της εξαιρετικά μικρής διάστασης και μάζας των ηλεκτρονίων.
Τα Ζ ηλεκτρόνια κάθε ατόμου καθορίζουν όλες τις χημικές και τις περισσότερες από τις φυσικές ιδιότητες του ατόμου και κατ' επέκταση της ύλης. Επομένως, άτομα που έχουν μεταξύ τους ίδιο Ζ, αλλά διαφορετικό Α, έχουν παρόμοια συμπεριφορά. Τα στοιχεία που αποτελούνται από τέτοια άτομα ονομάζονται ισότοπα. Τα περισσότερα στοιχεία της ύλης είναι μίγματα διαφόρων ισοτόπων. Γνωρίζουμε π.χ. για τον κασσίτερο 10 σταθερά ισότοπα, για το παλλάδιο 6, για την πλατίνα 5, για το σίδηρο 4, και για τον άργυρο 2.

2.2. Άτομα με ένα ηλεκτρόνιο

Για να μελετήσουμε την κίνηση των ηλεκτρονίων στο άτομο, πρέπει να εξετάσουμε τις ηλεκτρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων και πυρήνα. Το απλούστερο σύστημα για μια τέτοια μελέτη, είναι ένα άτομο που έχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν το άτομο του υδρογόνου (Z=1), το απλά ιονισμένο άτομο του He (Z=2), το διπλά ιονισμένο άτομο του Li (Z=3) κ.ά. Η μελέτη του απλού αυτού συστήματος οδηγεί σε σημαντικά συμπεράσματα, σχετικά με τη δομή όλων των ατόμων.
Ο πυρήνας ασκεί στο ηλεκτρόνιο μια ελκτική δύναμη κατά Coulomb:

$$F = -\frac{Ze^2}{r^2}$$

όπου r η απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα, ο οποίος, λόγω της μεγάλης μάζας του, είναι πρακτικά ακίνητος.
Η δύναμη κατά Coulomb παίζει το ρόλο κεντρομόλου δύναμης, επομένως το ηλεκτρόνιο κινείται γύρω από τον πυρήνα σε τροχιά, που το σχήμα της είναι κυκλικό ή ελλειπτικό.
Η ενέργεια του ηλεκτρονίου, το οποίο κινείται γύρω από τον πυρήνα, παίρνει τη μέγιστη τιμή της, όταν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε άπειρη απόσταση από τον πυρήνα (ιονισμός), ενώ ελαττώνεται όσο το ηλεκτρόνιο πλησιάζει τον πυρήνα. Για να απομακρύνουμε το ηλεκτρόνιο από τον πυρήνα πρέπει να δαπανήσουμε ενέργεια.
Σύμφωνα με την αρχή της διατήρησης της ενέργειας, η ενέργεια του ηλεκτρονίου παραμένει σταθερή, εφ' όσον το άτομο δεν επηρεάζεται απο εξωτερικούς παράγοντες, όπως ηλεκτρομαγνητικά πεδία κ.λπ. Στη φυσική, για ένα τέτοιο σύστημα λέμε ότι βρίσκεται σε στάσιμη κατάσταση, δηλαδή σε κατάσταση σταθερής ενέργειας.
Η σταθερότητα αυτή του ατόμου δεν εξηγείται από την κλασική φυσική, δηλαδή από τη Νευτώνια μηχανική και την ηλεκτρομαγνητική θεωρία του Maxwell. Αυτό προκύπτει

* (ιόν-ιόντος, ουδ. της μτχ. του ρ. εἶμι = πηγαίνω, το οδεύον).

από τους ακόλουθους συλλογισμούς: Το ηλεκτρόνιο, περιφερόμενο γύρω από τον πυρήνα, κάνει μια επιταχυνόμενη κίνηση. Σύμφωνα με την ηλεκτρομαγνητική θεωρία, κάθε επιταχυνόμενο φορτίο εκπέμπει ενέργεια υπό μορφήν ακτινοβολίας. Με μια τέτοια εκπομπή, όμως, το ηλεκτρόνιο θα έπρεπε να χάνει συνεχώς ενέργεια και τελικά να πέσει πάνω στον πυρήνα, ακολουθώντας μια σπειροειδή τροχιά, πράγμα που δε συμβαίνει.

Για να ερμηνεύσουμε την παρατηρούμενη σταθερότητα των ατόμων, πρέπει να δεχτούμε μια θεωρία, που είναι ριζικά διαφορετική από τη θεωρία της κλασικής φυσικής. Η νέα αυτή θεωρία ονομάζεται κβαντομηχανική και έχει αποδειχτεί κατάλληλη για την ερμηνεία των φαινομένων του μικρόκοσμου, δηλαδή του κόσμου των μορίων, των ατόμων, των πυρήνων και των στοιχειωδών σωματίων.

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική, το ηλεκτρόνιο μπορεί να βρεθεί σε άπειρο αριθμό καταστάσεων, που περιγράφονται απο 4 αριθμούς: n, l, m, ms. Οι αριθμοί αυτοί που ονομάζονται κβαντικοί αριθμοί, παίρνουν τις ακόλουθες τιμές:

1. $n = 1,2,3,... \infty$
2. Για δεδομένο n
$l = 0, 1, 2, ... n-1.$
3. Για δεδομένο l
$m = -l, -l+1,..., l-1, l.$
4. $ms = \pm {}^1/_2$

Ο αριθμός n σχετίζεται με την ενέργεια της κατάστασης του ηλεκτρονίου, η οποία παίρνει τις τιμές:

$$En = -\frac{1}{n^2}\ \frac{2\pi^2\ \mu^2\ Z^2\ e^4}{h^2}$$

Όπου: μ=η μάζα του ηλεκτρονίου, h= η σταθερά του Plank που έχει τιμή:
6.625×10^{-27} erg.sec

Οι αριθμοι l και m σχετίζονται με τη στροφορμή L, που έχει το ηλεκτρόνιο, καθώς περιφέρεται γύρω απο τον πυρήνα.Η τιμή της στροφορμής καθορίζεται από τον τύπο:

$$L^2 = l\ (l + 1)\ \frac{h^2}{4\pi^2}$$

ενώ η προβολή της στροφορμής, στον άξονα Z, μπορεί να πάρει τις τιμές:

$$L_Z = m\ \frac{h}{2m}$$

Εκτός από τη στροφορμή, που έχει λόγω της περιφοράς του γύρω από τον πυρήνα, το ηλεκτρόνιο διαθέτει και μια άλλη στροφορμή που ονομάζεται spin και συμβολίζεται συνήθως με το γράμμα S. Είναι αδύνατο να περιγράψει κανείς με την κλασική φυσική το spin, που είναι μια καθαρά κβαντομηχανική ιδιότητα.

Οι τιμές που παίρνουν οι ποσότητες S^2 και S_Z είναι:

$$S^2 = \frac{3}{4}\ \frac{h^2}{4\pi^2}$$

$$S_Z = ms\ \frac{h}{2\pi}$$

$$ms = \pm {}^1/_2$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, για να περιγράψουμε πλήρως την κβαντική κατάσταση του ηλεκτρονίου, πρέπει να καθορίσουμε την τετράδα των κβαντικών αριθμών (n, l, m, ms). Σε μια λιγότερο ειδική περιγραφή, δηλώνουμε απλώς τους αριθμούς n και l, υπονοώντας έτσι όλες τις καταστάσεις (m, ms) που αντιστοιχούν στο ίδιο (n, l). Στην ατομική φυσική, έχει επικρατήσει η συνήθεια να χρησιμοποιούμε τα λατινικά γράμματα s, p, d, f, g, ..., για να υποδηλώσουμε τιμές στροφορμής l=0, 1, 2, 3, 4, ... αντίστοιχα.
Έτσι αντί (n, l), γράφουμε συνήθως την τιμή

του n, ακολουθούμενη από το γράμμα που αντιστοιχεί στην τιμή του l. Έτσι π.χ. 1s υποδηλώνει n = 1, l = 0, ο συμβολισμός 2p υποδηλώνει n = 2, l = 1 κ.λπ.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, δύο καταστάσεις που διαφέρουν στους τρεις κβαντικούς αριθμούς (l, m, ms), αλλά αντιστοιχούν στο ίδιο En, έχουν την ίδια ενέργεια. Το φαινόμενο αυτό αποκαλείται εκφυλισμός και ο αριθμός των διάφορων κβαντικών καταστάσεων , που έχουν ίδια ενέργεια, βαθμός εκφυλισμού. Ο αριθμός των καταστάσεων που έχουν ίδιο En προκύπτει από τους ακόλουθους συλλογισμούς: Το l μπορεί να πάρει τις τιμές l=0, 1, ...n-1. Για δεδομένο l τώρα, το m παίρνει τις (2l+1) τιμές m=-l, -l+1,... l-1, l. Άρα ο αριθμός καταστάσεων (l, m),που αντιστοιχούν στο ίδιο n είναι:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

Τον αριθμό αυτό πρέπει να πολλαπλασιάσουμε επί 2, μια και, σύμφωνα με τα παραπάνω, σε κάθε δεδομένη τριάδα (n, l, m) αντιστοιχούν δύο τιμές του ms. Άρα ο βαθμός εκφυλισμού για δεδομένο n είναι $2n^2$. Ο πίνακας 2.2. κατατάσσει τις καταστάσεις ατόμων μ'ένα ηλεκτρόνιο, ανάλογα με την ενέργειά τους.

Σε ένα μεμονωμένο άτομο, το ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας (n=1) που ονομάζεται βασική κατάσταση. Αν όμως το άτομο επηρεάζεται από εξωτερικούς παράγοντες (π.χ. ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο), το ηλεκτρόνιο μπορεί να προσλάβει ενέργεια και να φύγει από τη βασική κατάσταση. Σ' αυτή την περίπτωση, δύο πράγματα μπορεί να συμβούν: α) Αν η ενέργεια που προσλαμβάνει είναι αρκετή για να υπερνικήσει την έλξη του πυρήνα, τότε το ηλεκτρόνιο φεύγει από το άτομο (ιονισμός). β) Το ηλεκτρόνιο πηγαίνει σε μια άλλη από τις επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις.

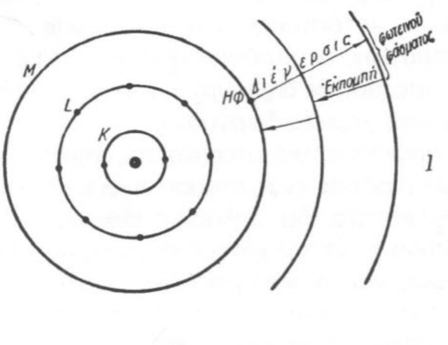
Πίνακας 2.2.

n	Καταστάσεις	Βαθμός εκφυλισμού	Τιμή En σε eV για Z=1 (υδρογ.)
1	1s	2	–13.6
2	2s, 2p	8	–3.39
3	3s, 3p, 3d	18	–1.51
4	4s, 4p, 4d, 4f	32	–0.85
5	5s, 5p, 5d, 5f, 5g	50	–0.54

Το ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να παραμείνει επ' άπειρο στη διεγερμένη κατάσταση. Έτσι, θα επανέλθει στη βασική κατάσταση, υφιστάμενο μια ή περισσότερες μεταπτώσεις, κάνοντας δηλαδή άλματα προς καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας και αποδίδοντας ενέργεια προς το περιβάλλον. Η απόδοση ενέργειας γίνεται με την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας καθορισμένης συχνότητας ν ή ισοδύναμα καθορισμένου μήκους κύματος λ.

Στην κβαντομηχανική, εξηγούμε την εκπομπή της ακτινοβολίας ως εκπομπή ενός φωτονίου. Το τελευταίο είναι ένα στοιχειώδες σωμάτιο με μάζα 0, που κινείται με την ταχύτητα του φωτός.

Επειδή οι ενεργειακές καταστάσεις του ατόμου είναι αυστηρά καθορισμένες, συμπεραίνουμε ότι στην αποδιέγερση του ατόμου θα παρατηρήσουμε ορισμένες μόνο συχνότητες ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολιας ή, όπως λέμε στη φασματοσκοπία, ορισμένες μόνο φασματικές γραμμές. Μια και οι γραμμές αυτές είναι χαρακτηριστικές του ατόμου, η παρατήρηση της ακτινοβολίας αποδιέγερσης, επιτρέπει την ανίχνευσή του (Εικ. 2.1.).



Εικ. 2.1. Διέγερση του ατόμου σε εκπομπή φωτεινού φάσματος.

2.3. Άτομα με πολλά ηλεκτρόνια

Σε άτομα με περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια, η δυναμική ενέργεια κάθε ηλεκτρονίου είναι άθροισμα δύο όρων: (α) της δυναμικής ενέργειας πού αντιστοιχεί στην έλξη του πυρήνα και (β) της δυναμικής ενέργειας που αντιστοιχεί στις απωστικές δυνάμεις που υφίσταται το ηλεκτρόνιο, από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια του ατόμου.

Η παρουσία του όρου (β) μεταβάλλει ορισμένα από τα αποτελέσματα που συζητήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Έτσι, ενώ η κατάσταση του ηλεκτρονίου εξακολουθεί να περιγράφεται από την τετράδα των κβαντικών αριθμών (n, l, m, ms), η ενέργεια της κατάστασης εξαρτάται τώρα, τόσο από τον αριθμό n, όσο και από τον αριθμό l. Έχουμε, δηλαδή, μερική άρση του εκφυλισμού, δεδομένου ότι τώρα εκφυλισμένες είναι μόνο οι καταστάσεις που έχουν διάφορες τιμές (m, ms), αλλά ίδιες τιμές (n, l).

Συμπεραίνουμε ότι ο βαθμός εκφυλισμού κάθε ενεργειακής κατάστασης είναι 2 (2l+1). Η σειρά, υπό την οποία παρουσιάζονται οι ενεργειακές στάθμες (τροχιές) των ηλεκτρονίων, είναι κατ' αύξουσα ενέργεια η ακόλουθη:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 6d,...

Ας εξετάσουμε τώρα, πως δημιουργείται η βασική κατάσταση ενός ατόμου με περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια. Λογικά, θα περίμενε κανείς, ότι ένα τέτοιο άτομο θα βρισκόταν στη βασική του κατάσταση, όταν όλα του τα ηλεκτρόνια θα ήταν τοποθετημένα στη χαμηλότερη ενεργειακά τροχιά, δηλαδή στην τροχιά 1s. Δε συμβαίνει όμως έτσι, γιατί για τα ηλεκτρόνια, όπως και για τα πρωτόνια, νετρόνια κ.λπ., ισχύει η απαγορευτική αρχή του Pauli.

Σύμφωνα με την αρχή αυτή, σε ένα άτομο δεν μπορούν να υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια που να έχουν την ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών (n, l, m, ms). Μια και όλα τα ηλεκτρόνια του ατόμου πρέπει να αντιστοιχούν σε διαφορετικές μεταξύ τους τετράδες (n, l, m, ms), συμπεραίνουμε ότι κάθε τροχιά (n, l) μπορεί να χωρέσει το πολύ 2 (2l+1) ηλεκτρόνια, δηλαδή τόσα, όσος είναι ο βαθμός εκφυλισμού της. Έτσι, ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που μπορούν να τοποθετηθούν σε μια τροχιά s είναι 2, σε μια τροχιά p είναι 6, σε μια τροχιά d είναι 10 κ.ο.κ.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η βασική κατάσταση ενός ατόμου προκύπτει με τον εξής τρόπο: Αρχίζοντας από την 1s, τοποθετούμε ηλεκτρόνια σε κάθε τροχιά, μέχρις ότου συμπληρωθεί ο αριθμός ηλεκτρονίων που επιτρέπεται στην τροχιά αυτή. Μόλις μια ενεργειακή τροχιά συμπληρωθεί, πηγαίνουμε στην αμέσως επόμενη και επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία, ώσπου να εξαντληθεί ο αριθμός ηλεκτρονίων του ατόμου. Παρακάτω περιγράφουμε για παράδειγμα,τη βασική κατάσταση των στοιχείων με Z=1 έως 10.

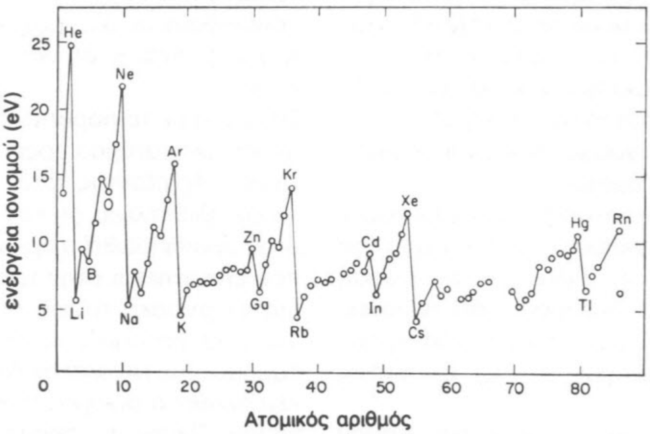
Z	Στοιχείο	Βασική κατάσταση
1	H	1s
2	He	$1s^2$
3	Li	$1s^22s$
4	Be	$1s^22s^2$
5	B	$1s^22s^22p$
6	C	$1s^22s^22p^2$
7	N	$1s^22s^22p^3$
8	O	$1s^22s^22p^4$
9	F	$1s^22s^22p^5$
10	Ne	$1s^22s^22p^6$

Ο συμβολισμός $(nl)^k$ χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει τον αριθμό ηλεκτρονίων κ, που βρίσκονται στην τροχιά (n,l).

Από τα ηλεκτρόνια του ατόμου, βασικά υπεύθυνα για τη χημική συμπεριφορά του ατόμου, είναι εκείνα που βρίσκονται στην εξωτερική τροχιά – ηλεκτρόνια σθένους. Αυτό συμβαίνει, γιατί τα ηλεκτρόνια αυτά είναι τα λιγότερο συνδεδεμένα με τον πυρήνα και επομένως χρειάζονται σχετικά μικρά ποσά ενέργειας για να μεταβάλλουν την κατάστασή τους. Αντίθετα, για τη μεταβολή κατάστασης των εσωτερικών ηλεκτρονίων, απαιτούνται μεγάλα ποσά ενέργειας, που δε δημιουργούνται κατά τις διάφορες χημικές διεργασίες.

Χαρακτηριστικό στοιχείο της χημικής συμπεριφοράς ενός ατόμου είναι η ηλεκτροθετικότητά του, δηλαδή η ευκολία με την οποία το άτομο χάνει ένα ηλεκτρόνιο σθένους, για να μετατραπεί σε θετικό ιόν. Για να συμβεί αυτό απαιτείται να δαπανηθεί ενέργεια, η λεγόμενη ενέργεια ιονισμού. Μικρή ενέργεια ιονισμού σημαίνει, ότι το άτομο μετατρέπεται εύκολα σε θετικό ιόν, ενώ αντίθετα, μεγάλη ενέργεια ιονισμού σημαίνει, ότι το άτομο έχει την τάση να παραμένει ουδέτερο. Η εικόνα 2.2. δείχνει την ενέργεια ιονισμού για τα διάφορα άτομα. Όπως φαίνεται από την εικόνα,τα άτομα He, Ne, Ar, Kr, Xe, Ru (των ευγενών αερίων), παρουσιάζουν αισθητά μεγαλύτερες ενέργειες ιονισμού από τα γειτονικά τους άτομα.

Με εξαίρεση τα άτομα του He, που έχουν



Εικ. 2.2. Μεταβολή της ενέργειας ιονισμού με τον ατομικό αριθμό (Wilkinson and Cotton).

δύο ηλεκτρόνια σθένους στην 1s τροχιά, τα άλλα άτομα όλων των άλλων ευγενών αερίων έχουν 6 ηλεκτρόνια σθένους σε p τροχιά, δηλαδή έχουν συμπληρωμένη την p τροχιά (n=1 για Ne, n=2 για Ar, n=3 για Kr, n=4 για Xe και n=5 για Ru). Εντελώς αντίθετη συμπεριφορά από τα ευγενή αέρια παρουσιάζουν τα αλκαλικά μέταλλα Li, Na, K, Rb και Cs. Τα άτομα των στοιχείων αυτών έχουν ένα ηλεκτρόνιο παραπάνω από τα άτομα των γειτονικών τους ευγενών αερίων. Το ηλεκτρόνιο αυτό σθένους βρίσκεται σε τροχιά s και, όπως φαίνεται από την εικόνα 2.2. για να απομακρυνθεί από το άτομο, χρειάζεται πολύ λίγη ενέργεια, σε σύγκριση με γειτονικά άτομα.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό της χημικής συμπεριφοράς ενός ατόμου είναι η ηλεκτραρνητικότητά του. Μ' αυτή υποδηλώνουμε την ευκολία, με την οποία το άτομο δέχεται ένα ηλεκτρόνιο σε τροχιά σθένους, για να μετατραπεί σε αρνητικό ιόν. Κατά την πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου από το άτομο, έχουμε έκλυση ενέργειας. Όσο πιο μεγάλη είναι η ενέργεια αυτή, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του ατόμου να μετατρέπεται σε αρνητικό ιόν. Αντίθετα, αρνητική ενέργεια σημαίνει, ότι το άτομο δε θέλει το επιπλέον ηλεκτρόνιο και πρέπει να δαπανηθεί ενέργεια για να το δεχτεί. Ο πίνακας 2.3. δείχνει τα ποσά ενέργειας, που εμφανίζονται κατά την μετατροπή ορισμένων ατόμων σε αρνητικά ιόντα.

Όπως δείχνει ο πίνακας 2.3., η μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα παρουσιάζεται στα άτομα F, Cl, Br, I (αλογόνα στοιχεία). Τα άτομα αυτά χρειάζονται μόνο ένα ηλεκτρόνιο για να αποκτήσουν τη δομή του πλησιέστερου προς αυτά ευγενούς αερίου, δηλαδή για να συμπληρώσουν την εξωτερική τους p τροχιά. Λιγότερη ηλεκτραρνητικότητα παρουσιάζουν τα άτομα του O και S, τα οποία χρειάζονται δύο ηλεκτρόνια για να αποκτήσουν τη δομή ευγενούς αερίου. Από την άλλη μεριά, τα αλκαλικά μέταλλα παρουσιάζουν μικρή ηλεκτραρνητικότητα. Αυτό συμβαίνει, γιατί στα άτομα αυτά το εξωτερικό ηλεκτρόνιο είναι πολύ χαλαρά δεμένο στο άτομο. Τέλος, τα άτομα Be και Mg, που έχουν δύο ηλεκτρόνια σθένους σε τροχιά s, έχουν την τάση να απωθούν το επιπλέον ηλεκτρόνιο.

Πίνακας 2.3.

Στοιχείο	Ενέργεια σε eV
H	0.747
F	3.45
Cl	3.61
Br	3.36
I	3.06
O	1.47
N	- 0.1
S	2.07
Li	0.54
Na	0.74
Be	- 0.6
Mg	- 0.3

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε, ότι η χημική συμπεριφορά των διαφόρων ατόμων είναι συνάρτηση της ηλεκτρονικής τους δομής.

Ο κυριότερος παράγοντας για τη χημική συμπεριφορά ενός ατόμου, είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους. Ωστόσο, αυτό δεν είναι αρκετό, μια και σημαντική επίδραση έχει και η τροχιά, στην οποία είναι τοποθετημένα τα ηλεκτρόνια σθένους . Έτσι, λόγου χάρη τα μέταλλα Li, Na,K,Rb και Cs έχουν διαφορετική συμπεριφορά από τα μέταλλα Cu, Ag και Au, παρόλο που τα άτομα και των δύο ομάδων χαρακτηρίζο-

νται από ένα ηλεκτρόνιο σθένους σε τροχιά s. Στην ομάδα του Li, όμως, η τροχιά s ακολουθεί τη συμπληρωμένη τροχιά των ευγενών αερίων, ενώ στην ομάδα του Cu η τροχιά s ακολουθεί μια λιγότερο αδρανή συμπληρωμένη τροχιά d.

Η κατάταξη των ατόμων ανάλογα με την ηλεκτρονική τους δομή ή, ισοδύναμα ανάλογα με τη χημική τους συμπεριφορά, αποτελεί τον περιοδικό πίνακα. Ο πίνακας αυτός χαρακτηρίζεται από οριζόντιες γραμμές, τις περιόδους και από κατακόρυφες στήλες,τις ομάδες. Στις περιόδους βρίσκονται τα άτομα, στα οποία τα ηλεκτρόνια σθένους βρίσκονται σε εκφυλισμένες ή σχεδόν εκφυλισμένες καταστάσεις, όπως π.χ. τις 4s, 3d, 4p κ.λπ. (βλ. περιοδικός πίνακας στοιχείων). Τα άτομα που βρίσκονται στην ίδια περίοδο, διαφέρουν μεταξύ τους ως πρός τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους. Στις ομάδες ανήκουν τα άτομα που παρουσιάζουν μεγάλες ομοιότητες στη χημική τους συμπεριφορά.

Προκειμένου να αποσπάσουμε από ένα άτομο ηλεκτρόνια, τα οποία βρίσκονται κοντά στον πυρήνα, χρειαζόμαστε περισσότερη ενέργεια απ' ότι χρειαζόμαστε για την απόσπαση των εξωτερικών ηλεκτρονίων. Τα εσωτερικά ηλεκτρόνια είναι τόσο στερεά συνδεδεμένα, ώστε να παραμένουν αμετάβλητα κατά τις διάφορες χημικές ή μεταλλουργικές διεργασίες.

Θεωρείται λοιπόν σκόπιμο, από μεταλλουργικής πλευράς, να θεωρούμε ότι το άτομο αποτελείται από έναν «κορμό» – ο οποίος περιλαμβάνει τον πυρήνα και τα εσωτερικά ηλεκτρόνια – και έναν μικρό αριθμό εξωτερικών ηλεκτρονίων και όχι, όπως συνήθως, από πυρήνα και ηλεκτρόνια. Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια ονομάζονται ηλεκτρόνια σθένους.

Για το χημικό δεσμό καθοριστικά είναι μόνον τα ηλεκτρόνια σθένους, στα οποία η ενέργεια του δεσμού είναι μικρότερη απ' ότι η ενέργεια δεσμού των εσωτερικών ηλεκτρονίων. Στο άτομο π.χ. του Cu η ενέργεια δεσμού των εσωτερικών ηλεκτρονίων είναι περίπου χίλιες φορές ισχυρότερη, απ' ότι η ενέργεια δεσμού των εξωτερικών ηλεκτρονίων. Τα νετρόνια και τα πρωτόνια του πυρήνα είναι επίσης συνδεδεμένα μεταξύ τους χίλιες φορές ισχυρότερα, απ' ότι τα εσωτερικά ηλεκτρόνια. Προκειμένου να διασπαστεί ένα πρωτόνιο σε Quarks, χρειάζεται χίλιες φορές ακόμη μεγαλύτερη ενέργεια, με αποτέλεσμα όλα τα τμήματα του «κορμού» να είναι τόσο ισχυρά συνδεδεμένα μεταξύ τους, ώστε να θεωρούνται – κατά τις μεταλλουργικές και τις χημικές διαδικασίες – σαν μια ενότητα

2.4. Ατομικοί δεσμοί

Κάθε σώμα αποτελείται, όπως είναι γνωστό, από άτομα τα οποία, αφού ενωθούν σε συγκροτήματα δύο ή περισσότερων ατόμων ή ιόντων, δημιουργούν τα μόρια.

Κατά τη δημιουργία των μορίων τα άτομα δε συσσωματώνονται, αλλά διατηρούν ορισμένη και σταθερή απόσταση μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει ότι, μεταξύ των ατόμων και σε ορισμένη απόσταση, αναπτύσσονται δυνάμεις έλξης και απώθησης, που η συνισταμένη τους τείνει να τα ισορροπήσει σε μέσες θέσεις.

Η φύση των δυνάμεων αυτών είναι σαφώς ηλεκτροστατική και εξαιτίας τους έχουμε την ανάπτυξη δεσμού μεταξύ των ατόμων. Η δυναμική ενέργεια των ατόμων ενός σώματος είναι μικρότερη από εκείνη του ελεύθερου ατόμου. Η διαφορά αυτή αποτελεί το μέτρο ισχύος του δεσμού και εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν, καθώς και από το είδος και την αναλογία των ατόμων που τον αποτελούν.

Οι ίδιοι παράγοντες επηρεάζουν το μέγε-

θος, τη διεύθυνση, τη διάταξη, αλλά και το είδος των δυνάμεων του δεσμού.

Ανάλογα με τη φύση των δυνάμεων, που εμφανίζονται μεταξύ των ατόμων ενός σώματος, διακρίνουμε διάφορα είδη δεσμών που ονομάζονται ατομικοί δεσμοί.

Ο ατομικός δεσμός κάθε στοιχείου είναι καθορισμένος και δεν αλλάζει με την αλλαγή θερμοκρασίας, εφόσον η πίεση είναι σταθερή.

Το είδος του ατομικού δεσμού, δηλαδή ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται τα άτομα ενός σώματος, καθώς και ο τρόπος με τον οποίο οργανώνονται αυτά, προκειμένου να σχηματίσουν ένα στερεό, καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες των σωμάτων (πλαστικότητα, αγωγιμότητα κ.λπ.), καθώς και το είδος της δομής τους.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ατομικοί δεσμοί ονομάζονται οι μεσοατομικές δυνάμεις που συγκρατούν τα άτομα σε ορισμένη θέση, στην οποία και ισορροπούν. Η θέση αυτή αντιπροσωπεύει τη θέση της χαμηλότερης ενέργειας. Έτσι, ο τύπος και το είδος του δεσμού είναι χαρακτηριστικός για κάθε σχεδόν κατηγορία σωμάτων, ενώ δεν είναι σπάνιο φαινόμενο η συνύπαρξη δύο ή περισσότερων τύπων ατομικών δεσμών στο ίδιο σώμα. Οι ατομικοί δεσμοί διακρίνονται σε:

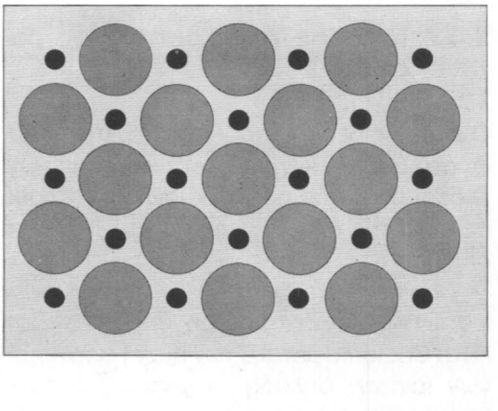
1. Μεταλλικούς
2. Ιοντικούς ή ετεροπολικούς
3. Ομοιοπολικούς
4. Μοριακούς ή δυνάμεις Van der Waal' s

2.4.1. Μεταλλικός δεσμός

Ο δεσμός αυτός είναι ο κύριος ατομικός δεσμός όλων των στερεών σωμάτων, που έχουν μεταλλικές ιδιότητες. Σύμφωνα με τη θεωρία του Dryde, όταν τα άτομα των μετάλλων ενώνονται, για να σχηματίσουν ένα στερεό σώμα, συνεισφέρουν τα ηλεκτρόνιά τους αποκτώντας έτσι κοινά ηλεκτρόνια. Τα ελεύθερα αυτά ηλεκτρόνια, που περιφέρονται γύρω από τα θετικά ιόντα (άτομα), σχηματίζουν ένα κοινό νέφος ηλεκτρονίων, το λεγόμενο «ηλεκτρονικό νέφος». Μεταξύ των ηλεκτρονίων του νέφους (αρνητική φόρτιση) και των ιόντων (θετική φόρτιση), αναπτύσσονται δυνάμεις έλξης, που αντιρροπούν τις δυνάμεις άπωσης, οι οποίες υπάρχουν μεταξύ των θετικά φορτισμένων ιόντων. Οι δυνάμεις αυτές αναγκάζουν τα άτομα (ιόντα) να ισορροπούν σε θέσεις υψηλής συμμετρίας, πολύ κοντά το ένα στο άλλο, σχηματίζοντας έτσι μια πυκνή διάταξη (Εικ. 2.3.).

Η ελεύθερη κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα στο κοινό, για όλα τα άτομα του μετάλλου, ηλεκτρονικό νέφος, είναι η αιτία που κάνει τα μέταλλα καλούς αγωγούς του ηλεκτρισμού.

Επειδή ο μεταλλικός δεσμός σχηματίζεται από το κοινό ηλεκτρονικό νέφος των ατόμων, δεν έχει ορισμένη διεύθυνση. Αυτό εξηγεί την ευκολία με την οποία συγκολλώ-



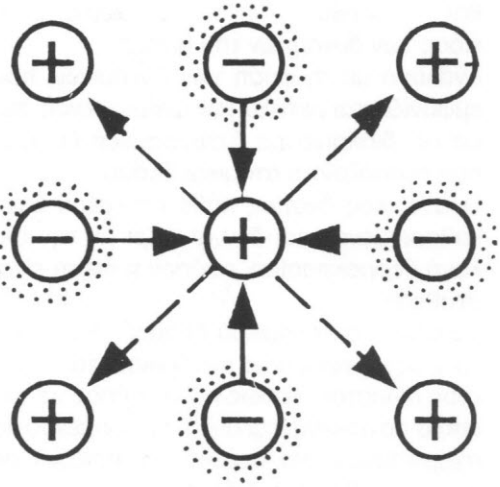
Εικ. 2.3. Σχηματική παράσταση μεταλλικού δεσμού. Το κοινό ηλεκτρονικό νέφος βρίσκεται μεταξύ των μεταλλικών ιόντων.

νται τα μέταλλα, καθώς και τη δυνατότητά τους να σχηματίζουν κράματα. Για τον ίδιο λόγο, ο δεσμός μεταξύ των ατόμων είναι πολύ ισχυρός προς όλες τις κατευθύνσεις, κρατώντας έτσι τα άτομα των μετάλλων το ένα κοντά στο άλλο και δημιουργώντας δομές με συμπαγείς συσσωματώσεις ατόμων. Οι δυναμικές συνθήκες που επικρατούν σε όλα τα επίπεδα του μετάλλου είναι απολύτως ίδιες, πράγμα που έχει σαν αποτέλεσμα την εύκολη πλαστική παραμόρφωση του υλικού χωρίς θραύση ή δημιουργία ρωγμών. Αυτό συμβαίνει, επειδή η ολίσθηση ενός επιπέδου ατόμων πάνω σ' ένα άλλο συμβαίνει εύκολα και χωρίς διακοπή της συνέχειας των ατόμων.

Η πυκνότητα των μετάλλων σε ιόντα (άτομα) εξαρτάται από τον αριθμό συνδιάταξης (R) κάθε μετάλλου, ο οποίος εκφράζει τον αριθμό των ατόμων που βρίσκονται διατεταγμένα σε ίσες αποστάσεις, γύρω από κάθε άτομό του, όταν το μέταλλο βρίσκεται σε κρυσταλλική κατάσταση. Στα καθαρά μέταλλα, η μεγαλύτερη τιμή του (R) είναι 12 άτομα (ομοειδή). Ο χαλκός π.χ. έχει R=12.

2.4.2. Ιοντικός ή ετεροπολικός δεσμός

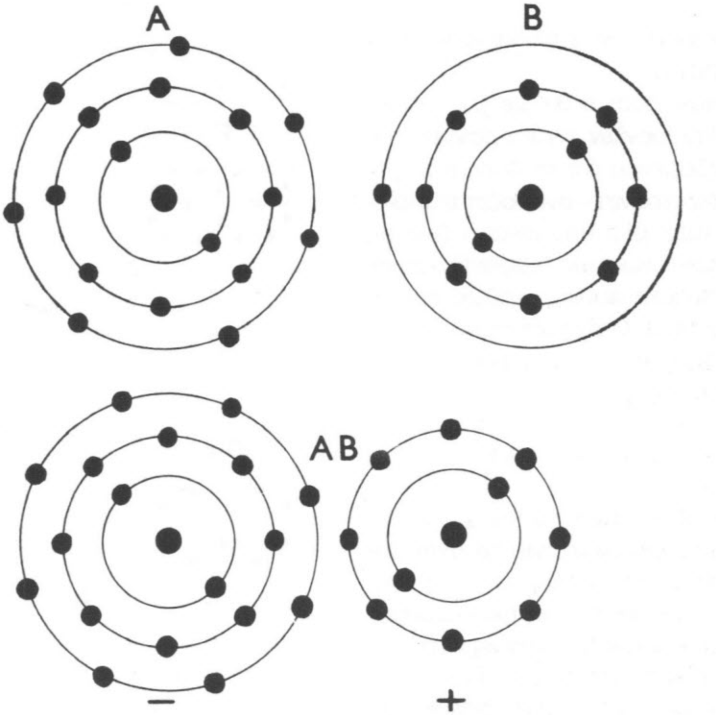
Ο ιοντικός δεσμός προϋποθέτει την ύπαρξη ατόμων (ιόντων) αντίθετα φορτισμένων. Ο δεσμός αυτός αφορά κυρίως τα στερεά σώματα της ανόργανης χημείας. Τα ιόντα διατάσσονται με τέτοιον τρόπο, ώστε η έλξη Coulomb μεταξύ αντίθετα φορτισμένων ιόντων να είναι ισχυρότερη, από την άπωση κατά Coulomb μεταξύ των όμοια φορτισμένων ιόντων. Δηλαδή, ο ιοντικός δεσμός προκύπτει από την ηλεκτροστατική έλξη αντίθετα φορτισμένων ιόντων. (Εικ. 2.4.). Χαρακτηριστικό παράδειγμα ιοντικού κρυστάλλου αποτελεί το χλωριούχο νάτριο, του οποίου ο κρύσταλλος αποτελείται από ιόντα Na^+ και Cl^-. Το νάτριο είναι μέταλλο ηλεκτροθετικό, με ένα ηλεκτρόνιο σθένους στην εξωτερική τροχιά. Το χλώριο είναι αμέταλλο ηλεκτραρνητικό, με επτά ηλεκτρόνια σθένους στην εξωτερική τροχιά.



Εικ. 2.4. Ιοντικός δεσμός.

Όταν τα δύο αυτά άτομα συμπλησιάσουν, τότε το ηλεκτρόνιο του νατρίου συμπληρώνει τα επτά ηλεκτρόνια του χλωρίου και το μετατρέπει σε αρνητικό ιόν με συμπληρωμένη την εξωτερική τροχιά. Με την αποβολή του ενός ηλεκτρονίου αποκτά και το άτομο του νατρίου 8 ηλεκτρόνια και παραμένει σαν θετικό ιόν (Εικ. 2.5.).

- **Οι ιοντικοί κρύσταλλοι είναι σκληροί, κατά κανόνα, όχι όμως σκληρότεροι από τους ομοιοπολικούς**
- **Η παρουσία των ιόντων κάνει τα ιοντικά τήγματα καλούς αγωγούς του ηλεκτρισμού, ενώ στη στερεή κατάσταση τα ιόντα δεν έχουν ευχέρεια κινήσεων και γι' αυτό δε μεταφέρουν το ηλεκτρικό ρεύμα.**
- **Οι κρύσταλλοι των στοιχείων με ιοντικό**



Εικ. 2.5. Σχηματική παράσταση ιοντικού δεσμού κατά το σχηματισμό NaCl (Α.Κ. Αδάμ).

δεσμό είναι εύθραυστοι, ελάχιστα πλαστικοί, ανθεκτικοί στη θερμοκρασία και αδιάλυτοι σε οργανικούς διαλύτες.
Ιοντικός δεσμός δεν είναι δυνατόν να υπάρξει μεταξύ ομοειδών ατόμων, γιατί η ύπαρξή του προϋποθέτει αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο. Κατά συνέπεια, ένα καθαρό μέταλλο είναι αδύνατο να έχει ιοντικούς δεσμούς.
Κατ' εξαίρεση, ιοντικός δεσμός είναι δυνατόν να υπάρξει σε κράμα δύο μετάλλων (και τα δύο ηλεκτροθετικά), όταν το ένα απ' αυτά είναι έντονα ηλεκτροθετικό και το άλλο ασθενώς ηλεκτροθετικό, στο όριο της μεταλλικής κατάστασης. Τα κράματα που δημιουργούνται από τέτοιες ενώσεις με ιοντικό δεσμό λέγονται μεσομεταλλικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές παύουν να έχουν μεταλλικό χαρακτήρα και συγκροτούν στερεά σώματα, που είναι εύθραυστα και κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού.

2.4.3. Ομοιοπολικός δεσμός

Ο ετεροπολικός δεσμός δημιουργείται, όπως παραπάνω αναφέρθηκε, με την αποβολή ή πρόσληψη ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να γίνει δυνατή η συμπλήρωση της εξωτερικής τροχιάς, που αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για να υπάρχει σταθερότητα στο φλοιό. Ευσταθής φλοιός όμως μπορεί να προκύψει και όταν τα άτομα μοιραστούν ορισμένα ηλεκτρόνια σθένους, έτσι ώστε

να έχει το καθένα οκτώ ηλεκτρόνια στην εξωτερική τροχιά.

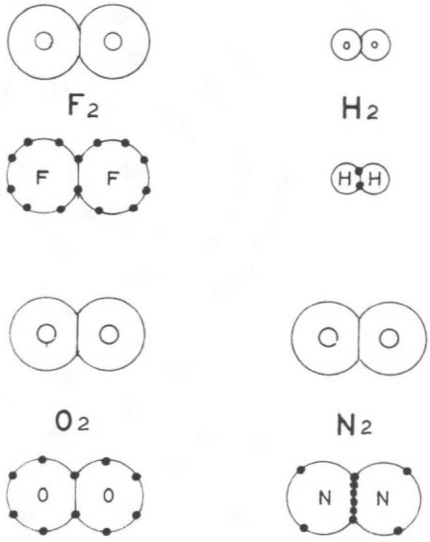
Ο δεσμός που προκύπτει με μια τέτοια κατανομή ηλεκτρονίων είναι πραγματικός δεσμός – δεδομένου ότι τα δύο άτομα έχουν κοινά ηλεκτρόνια – ονομάζεται ομοιοπολικός και παρ' όλο που είναι ο δεσμός των οργανικών ενώσεων, εμφανίζεται σε πολλές ανόργανες ουσίες, καθώς και σε ορισμένα μέταλλα. Ο σχηματισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης, π.χ. του φθορίου, παριστάνεται ως εξής:

$$:\ddot{\underset{..}{F}}\cdot \; + \; \cdot\ddot{\underset{..}{F}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{F}}:\ddot{\underset{..}{F}}:$$

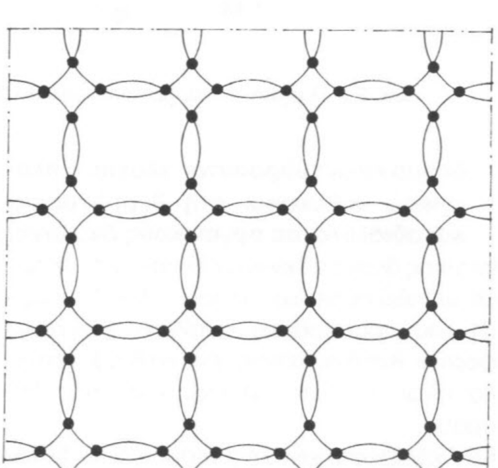
Όπως παραστατικά φαίνεται, κατά την ένωση των ατόμων φθορίου , για το σχηματισμό του μορίου του, προκειμένου να σχηματιστούν τα κοινά ζεύγη των ηλεκτρονίων, ο ένας εξωτερικός φλοιός μπαίνει κατά ένα μέρος μέσα στον άλλο (Εικ.2.6.). Ο δεσμός, λοιπόν, θα έχει καθορισμένη διεύθυνση, εκείνη που επιβάλλεται για να δημιουργηθεί το κοινό ζεύγος των ηλεκτρονίων.

Σε περίπτωση που τα άτομα έχουν ένα μόνο κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων, ο δεσμός χαρακτηρίζεται απλός. Αν όμως υπάρχουν περισσότερα ζεύγη, τότε χαρακτηρίζεται ανάλογα διπλός, τριπλός κ.λπ. π.χ. -C-C-, C=C, -C=C-

Στο παράδειγμα που αναφέρθηκε, τα άτομα του φθορίου ενώθηκαν, προκειμένου να σχηματιστεί οκτάδα στην εξωτερική τροχιά του φλοιού. Άρα, τα άτομα ενός στοιχείου που έχει ν ηλεκτρόνια σθένους έχουν την τάση να ενωθούν με τα άτομα ενός άλλου στοιχείου, που θα έχει 8-ν ηλεκτρόνια, ώστε από κοινού να σχηματίσουν μια σταθερή οκτάδα στην εξωτερική τροχιά. Για το διαμάντι ο αριθμός συνδιάταξης είναι R=8-ν, όπου ν άνθρακα=4. Άρα R=8-4=4. Η εξίσωση αυτή ονομάζεται «κανόνας 8-ν» και ισχύει μόνο για ενώσεις ομοιοπολικού δεσμού.



A



B

Εικ. 2.6. Α. Τα άτομα διαφόρων στοιχείων τα οποία έχουν μοιραστεί τα ηλεκτρόνιά τους για να συμπληρώσουν τον εξωτερικό τους φλοιό (O'Brien), Β. Ομοιοπολικός δεσμός στο διαμάντι.

Ομοιοπολικός δεσμός δημιουργείται μεταξύ των ατόμων του ίδιου στοιχείου, όταν τα άτομα έχουν αριθμό ηλεκτρονίων $v \geq 4$, ενώ για $v < 4$ έχουμε μεταλλικό δεσμό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως π.χ. στο μόλυβδο που έχει $v=4$, δεν έχουμε ομοιοπολικό δεσμό, αλλά μεταλλικό. Βλέπουμε ότι ο κανόνας 8-v, ενώ είναι αναγκαία συνθήκη, δεν είναι και ικανή για τη δημιουργία του ομοιοπολικού δεσμού.

Τα μέταλλα που για $v=4$ έχουν ομοιοπολικό δεσμό είναι το πυρίτιο (Si), το γερμάνιο (Ge) και ο κασσίτερος (Sn). Ο κασσίτερος, όταν βρίσκεται σε θερμοκρασία κάτω των 16^oC έχει ομοιοπολικό δεσμό, ενώ πάνω από τους 16^oC έχει μεταλλικό. Για $v=5$ ομοιοπολικό δεσμό έχουν τα επαμφοτερίζοντα αρσενικό (As), αντιμόνιο (Sb), βισμούθιο (Bi).

Η κανονική διάταξη στο πλέγμα ενός ομοιοπολικού κρυστάλλου, μπορεί να καταστραφεί μόνο με διάσπαση μεγάλου αριθμού ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών και τη δημιουργία σχετικώς μικρών θραυσμάτων. Κάτι τέτοιο απαιτεί μεγάλο ποσό ενέργειας, γι' αυτό και αναμένονται υψηλά σημεία τήξης και ζέσης.

Το γεγονός επίσης, ότι το διαμάντι είναι το σκληρότερο φυσικό προϊόν – αποτελείται από άτομα άνθρακα τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς – και μπορεί να αντέξει σε θερμοκρασίες πάνω από 3000^oC χωρίς να διασπαστεί, υπογραμμίζει την αντοχή του ομοιοπολικού δεσμού.

Τέλος, ομοιοπολικός δεσμός σπάνια συναντιέται ως αμιγής δεσμός, ενώ συνηθισμένο φαινόμενο είναι να συνυπάρχει με κάποιο μοριακό ή ιοντικό δεσμό.

Τα σώματα με ομοιοπολικό δεσμό έχουν πολύ μικρή πλαστικότητα, σπάνε εύκολα και είναι αρκετά σκληρά, ενώ έχουν μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

2.4.4. Μοριακός δεσμός ή δυνάμεις Van der Waal's

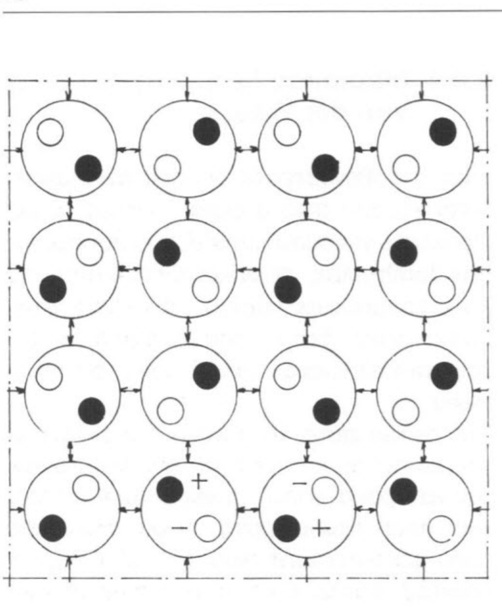
Είναι ο ασθενέστερος δεσμός και εμφανίζεται κυρίως στις άμορφες καταστάσεις. Πρόκειται για δεσμό που συνήθως υπάρχει σαν βοηθητικός, σε ενώσεις που έχουν άλλους δεσμούς ως κύριους, όπως π.χ. στον ομοιοπολικό δεσμό που εμφανίζεται μεταξύ των στρώσεων των ατόμων του αρσενικού.

Στο δεσμό αυτό, οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων είναι ασθενείς και δεν είναι δυνατόν να προκαλέσουν μόνες τους κρυσταλλική δομή στα σώματα, παρά μόνο όταν αυτά βρίσκονται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, οπότε και η κίνηση των ατόμων τους είναι ελαττωμένη. Χαρακτηρίζεται δευτερεύων δεσμός και είναι μάλλον φυσικής και όχι χημικής φύσης.

Ο δεσμός αυτός υπάρχει σε άτομα που έχουν συμπληρωμένη την εξωτερική τροχιά του φλοιού τους, όπως π.χ. τα ευγενή αέρια αργόν (Ar), νέον (Ne), ξένον (Xe), καθώς και σε ορισμένα μόρια, όπως το μεθάνιο.

Ο μοριακός δεσμός οφείλεται στις αναπτυσσόμενες δυνάμεις έλξης, λόγω «πόλωσης» του ηλεκτροστατικού φορτίου των ουδέτερων ατόμων, όταν τα άτομά τους πλησιάσουν πολύ το ένα το άλλο (Εικ. 2.7). Οι δυνάμεις αυτές αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων ή των μορίων διαφόρων υγρών ή στερεών ουσιών, που δεν είναι ενωμένες χημικά. Σε συμμετρικά μόρια, όπως αυτά των ουδέτερων αερίων, το ηλεκτρικό πεδίο των ατόμων μεταβάλλεται γύρω από το θετικό πυρήνα, οπότε δημιουργείται ηλεκτροστατικό πεδίο.

Το πεδίο αυτό υφίσταται στιγμιαίες διακυμάνσεις και μετακινούμενο δημιουργεί πόλους αντίθετα φορτισμένους, με αποτέλεσμα την παραγωγή διπόλων, που έλκουν



Εικ. 2.7. Σχηματική παράσταση του μοριακού δεσμού (Κονοφάγος).

άλλα παρόμοια δίπολα, τα οποία όταν έρθουν σε επαφή ενώνονται με ασθενείς δυνάμεις. Οι ασθενείς αυτές δυνάμεις είναι ηλεκτροστατικής φύσης και είναι γνωστές σαν δυνάμεις Van der Waal's.

Μόνιμος μοριακός δεσμός συναντάται ανάμεσα σε ασύμμετρα μόρια, όπως κατά την ένωση H–O στο νερό, οπότε δύο υδρογόνα μοιράζονται τα ηλεκτρόνια σθένους με το οξυγόνο, το οποίο έτσι συμπληρώνει την εξωτερική τροχιά του με 8 ηλεκτρόνια και γίνεται αρνητικό ιόν. Αντίθετα, τα υδρογόνα στο μόριο του νερού είναι ο θετικός πόλος, που έλκεται από το αρνητικό οξυγόνο κάποιου άλλου μορίου νερού. Έτσι, μεταξύ των μορίων του νερού αναπτύσσεται «διπολικός» τύπος δεσμού, ο οποίος είναι γνωστός σαν δεσμός υδρογόνου π.χ.

```
     H        H        H
     I        I        I
....O – H.....O – H.....O – H....
```

Έτσι εξηγείται η ιδιόρυθμη συμπεριφορά του H_2O σε σχέση με άλλες αντίστοιχες ενώσεις (π.χ. υψηλό σημείο ζέσης 100° C). Αντίθετα, μεταξύ των στοιχείων H–O αναπτύσσεται ιοντικός δεσμός.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, κατά την κρυστάλλωση ορισμένων μετάλλων (π.χ. Bi, As) τα άτομά τους ενώνονται με ομοιοπολικό δεσμό κατά στοιβάδες τριών ατόμων.

Οι στοιβάδες αυτές συνδέονται μεταξύ τους με μοριακούς δεσμούς. Άρα, στις περιπτώσεις αυτές η κρυστάλλωση γίνεται κατά μεικτό τρόπο, όσον αφορά το δεσμό, ο οποίος ονομάζεται «ομοιοπολικο-μοριακός» δεσμός.

Έτσι εξηγείται η ανισοτροπία* της μάζας του βισμούθιου, του οποίου ο κρύσταλλος εμφανίζει επίπεδα σχισμού, τα οποία αντιστοιχούν στα επίπεδα που υπάρχουν κατά μήκος της σύνδεσης με μοριακό δεσμό. Οι κρύσταλλοι αυτοί γενικά στερούνται ελαστικότητας,είναι κακοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού, λόγω της παρεμβολής του μοριακού δεσμού και έχουν χαμηλό σημείο τήξης.

* Ανισότροπα σώματα ονομάζονται εκείνα που οι φυσικές τους ιδιότητες δεν είναι ίδιες σε όλη τη μάζα τους, αλλά μεταβάλλονται κατά διάφορες διευθύνσεις. Οι ιδιότητες μπορεί να αναφέρονται στη διέλευση του φωτός, στη μηχανική αντοχή κ.λπ. Έτσι, λόγω της ανισοτροπίας οι κρύσταλλοι, εκτός των κυβικών, εμφανίζουν το φαινόμενο της διπλής διάθλασης και πόλωσης του φωτός, ενώ παράλληλα σχίζονται εύκολα πρός ορισμένες κατευθύνσεις.

2.5. Καταστάσεις της ύλης

Κάθε σώμα, φυσικό ή τεχνητό, όταν βρίσκεται κάτω από συνθήκες του περιβάλλοντος, χαρακτηρίζεται ανάλογα με τη φυσική του κατάσταση ως αέριο,υγρό ή στερεό. Η διάκριση αυτή, η οποία εμπειρικά γίνεται με τις αισθήσεις μας, δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι και επιστημονικά σωστή. Είναι λοιπόν απαραίτητο, η διάκριση των σωμάτων σε αέρια, υγρά ή στερεά να γίνεται με επιστημονικά κριτήρια.
Ως κριτήρια θεωρούνται οι έλξεις, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των δομικών μονάδων ή ατόμων, ο βαθμός της κινητικότητάς τους, οι μηχανικές και ρεολογικές τους ιδιότητες, η πυκνότητα των συστατικών του σώματος κ.ά.
Οι σχέσεις των ατόμων ή των μορίων ενός σώματος και οι μεταξύ τους αναπτυσσόμενες έλξεις, καθώς και η κινητικότητά τους είναι παράγοντες, οι οποίοι καθορίζουν κύρια τη μορφή του.
Στα αέρια, π.χ., τα μόρια κινούνται σχεδόν ελεύθερα και η διάχυσή τους εξαρτάται από την κινητική τους ενέργεια. Στα υγρά η κίνηση των μορίων είναι μικρότερη και η διάχυσή τους δεν είναι τόσο εύκολη. Τέλος, στα στερεά σώματα τα στοιχειώδη σωματίδια είναι σχεδόν σταθερά.
Παρ'όλο ότι στα στερεά σώματα η κίνηση των σωματιδίων είναι πολύ μικρή και περιορίζεται σε ατομική δόνηση γύρω από σταθερό κέντρο, εν τούτοις κάτω από ορισμένες συνθήκες είναι δυνατή η διάχυση και των ατόμων του στερεού. Κάτι τέτοιο συμβαίνει κατά τη σκλήρυνση ορισμένων κραμάτων ή στο μεταλλοκεραμικό δεσμό.
Όταν τα μόρια ή τα άτομα ή τα ιόντα ενός σώματος διατάσσονται στο χώρο, έτσι ώστε τα κέντρα των δονήσεών τους να σχηματίζουν ένα επαναλαμβανόμενο συμμετρικό γεωμετρικό σχήμα (κρυσταλλική δομή), τότε το σώμα χαρακτηρίζεται στερεό.
Μεταξύ των στοιχειωδών δομικών μονάδων των στερεών σωμάτων αναπτύσσονται ισχυρότατες έλξεις, οι οποίες και τα κάνουν να αντιστέκονται ισχυρά σε δυνάμεις, οι οποίες τείνουν να αλλάξουν το σχήμα τους.
Όλα τα στερεά στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος έχουν ορισμένο σχήμα και όγκο και μεταξύ των μορίων ή των ατόμων τους δεν υπάρχει εσωτερική τριβή.
Σε αντίθεση με τα στερεά, τα ρευστά σώματα δεν έχουν κρυσταλλικό πλέγμα και οι έλξεις μεταξύ των δομικών τους μονάδων είναι πολύ μικρότερες, απ' ό,τι στα στερεά.
Στα ρευστά σώματα υπάγονται τα υγρά και τα αέρια, επειδή οι διαφορές μεταξύ τους είναι μικρότερες από ότι με τα στερεά, δεδομένου ότι και οι δύο αυτές μορφές της ύλης αποτελούν μορφές της ίδιας κατάστασης (ρευστής).
Τα υγρά έχουν καθορισμένο όγκο, αλλά δεν έχουν σταθερό σχήμα, ενώ τα αέρια δεν έχουν ούτε όγκο ούτε σχήμα καθορισμένο.
Το ιξώδες των υγρών είναι μεγαλύτερο από εκείνο των αερίων, η δε ελαστικότητα, η οποία στα υγρά είναι μικρή, στα αέρια δεν υπάρχει σχεδόν καθόλου.
Στα υγρά με πολύ μεγάλο ιξώδες, δηλαδή με μεγάλη εσωτερική τριβή, ανήκουν τα άμορφα σώματα, όπως το γυαλί, το κερί, το λάστιχο, ορισμένα αποτυπωτικά υλικά (άγαρ), ορισμένα πλαστικά, η άσφαλτος κ.λπ.
Τα άμορφα, από πλευράς εσωτερικής δομής, αυτά σώματα είναι συνήθως ασταθή σε συνθήκες περιβάλλοντος και ο μετασχηματισμός τους στα αντίστοιχα ευσταθή είναι πάρα πολύ αργός, ώστε πρακτικά να θεωρείται ασήμαντος.
Τα περισσότερα άμορφα σώματα, εξωτερικά, εμφανίζουν σταθερότητα όγκου και αντοχή, παρόμοια με εκείνη των στερεών

κρυσταλλικών σωμάτων, χωρίς όμως να εμφανίζουν μακροσκοπικά ή μικροσκοπικά, ίχνη κρυσταλλικής δομής. Αυτό συμβαίνει, επειδή στα άμορφα σώματα το μέγεθος και το σχήμα, καθώς και οι έλξεις μεταξύ των ατόμων ή των μορίων δεν είναι αρκετά δυνατές, ώστε να επιτευχθεί η ταξινόμηση των δομικών τους μονάδων σε γεωμετρικά σχήματα.

Το μέγεθος των μορίων, καθώς και οι αποστάσεις τους, σε ένα άμορφο σώμα είναι περίπου ίδιες όπως και στα στερεά. Η μόνη διαφορά έγκειται στη συμμετρική διάταξη των συστατικών τους.

Η δημιουργία των άμορφων σωμάτων οφείλεται τις περισσότερες φορές στις συνθήκες της γέννησής τους.

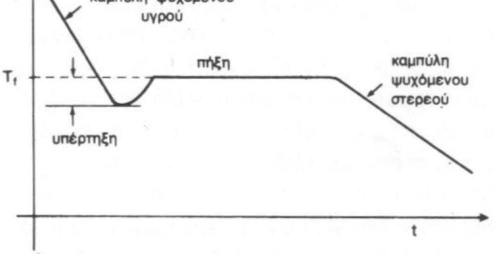
Σε άμορφη κατάσταση είναι δυνατόν να ληφθούν όλα σχεδόν τα στερεά, αν η ταχύτητα απόψυξής τους κατά τη μετάπτωση από την υγρή στη στερεή κατάσταση είναι πάρα πολύ μεγάλη. Αν, δηλαδή, η ταχύτητα δημιουργίας της στερεής φάσης είναι μεγαλύτερη, από εκείνη που απαιτείται για να δημιουργηθεί η κρυσταλλική δομή, τότε λαμβάνεται άμορφη κατάσταση.

Αυτό συμβαίνει επειδή στην υγρή φάση τα άτομα, μόρια ή ιόντα έχουν σχεδόν την ίδια διάταξη με αυτή της στερεής, με τη διαφορά ότι οι μεταξύ τους αποστάσεις είναι πολύ μεγάλες και η κινητικότητά τους σχεδόν πλήρης. Στην υγρή κατάσταση τα μόρια του σώματος ανταλλάσσουν εύκολα και με μεγάλη ταχύτητα θέσεις και αντικαθίστανται από άλλα, λόγω της μεγάλης κινητικής ενέργειας που διαθέτουν.

Στη στερεή κατάσταση τα άτομα είναι σχεδόν σταθερά, έχουν μικρή κινητικότητα και δεν είναι εύκολη η αντικατάστασή τους από άλλα.

Η δημιουργία στερεής κατάστασης από την υγρή προϋποθέτει, εκτός των άλλων και τοποθέτηση των συγκεκριμένων δομικών μονάδων, οι οποίες αποτελούν τον κρύσταλλο, σε ορισμένες (καθωρισμένες) θέσεις. Για τη δημιουργία του στοιχειώδους κρυστάλλου, ο οποίος σχηματίζεται τυχαία, πρέπει να ελαττωθεί η κινητικότητα των ατόμων. Αυτό, ως γνωστόν, επιτυγχάνεται με ελάττωση της θερμοκρασίας. Είναι όμως σχεδόν απίθανο, την ίδια στιγμή, κατά την οποία επιτυγχάνεται η θερμοκρασία του σημείου πήξης και έχει ελαττωθεί η κινητικότητα των ατόμων, να υπάρξει ο ορισμένος αριθμός και τα άτομα να βρίσκονται στην προβλεπόμενη, καθωρισμένη θέση τους. Είναι, δηλαδή, πολύ δύσκολο να συνυπάρξουν όλες οι απαιτούμενες συνθήκες για τη δημιουργία των κρυστάλλων. Έτσι, η θερμοκρασία του υγρού είναι δυνατόν να φτάσει κάτω από αυτή του σημείου πήξης (Εικ.2.8.) και παρ' όλα αυτά να μην έχει επιτευχθεί η κρυστάλλωση. Το υγρό χάνει τη ρευστότητά του χωρίς τα μόριά του να είναι σε θέση να αποκτήσουν την καθωρισμένη διάταξη, η οποία χαρακτηρίζει τα κρυσταλλικά σώματα, οπότε και περιέρχεται σε άμορφη κατάσταση.

Όσο η θερμοκρασία πέφτει, τόσο οι μεσοατομικές αποστάσεις μικραίνουν, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συνθήκες καταλ-



Εικ. 2.8. Καμπύλη πήξης ενός υλικού (Σακελλαρίδης).

ληλότερες για τη δημιουργία του πρώτου κρυστάλλου.

Το φαινόμενο που περιγράφηκε πιο πάνω, κατά το οποίο η θερμοκρασία ενός υγρού πέφτει κάτω από το σημείο πήξης και στη συνέχεια ανεβαίνει και φτάνει στο σημείο αυτό, για να αρχίσει η πήξη (στερεοποίηση) του υλικού ονομάζεται υπόψυξη ή υπέρτηξη. Η υπόψυξη οφείλεται στο γεγονός της μετάβασης από την υγρή στη στερεή κατάσταση, η οποία συνεπάγεται μεταπήδηση από την κατάσταση της σχεδόν πλήρους αταξίας (υγρή φάση), σε κατάσταση πλήρους τάξης (στερεή φάση).

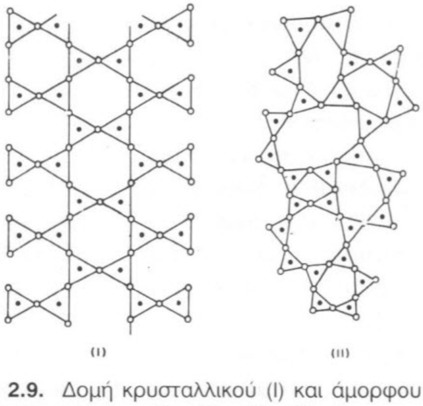
Η υπόψυξη είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη είναι η τάξη των ατόμων του στοιχειώδους κρυστάλλου και όσο περιπλοκότερο είναι το σχήμα του.

Στην εικόνα 2.9. φαίνεται, ότι στο κρυσταλλικό SiO_2 κάθε άτομο πυριτίου βρίσκεται στο κέντρο τετραέδρου, του οποίου τις κορυφές καταλαμβάνουν άτομα οξυγόνου. Στην άμορφη κατάσταση, παρ' όλο ότι υπάρχει η ίδια σχέση ατόμων πυριτίου και οξυγόνου, τα τετράεδρα είναι παραμορφωμένα.

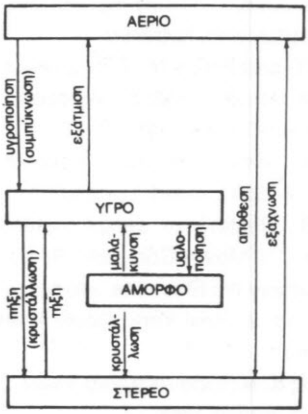
Χαρακτηριστική περίπτωση άμορφου σώματος είναι το γυαλί, το οποίο αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Το γυαλί λαμβάνεται μετά από γρήγορη στερεοποίησή του και θεωρείται υγρό σώμα με πολύ μεγάλο συντελεστή εσωτερικής τριβής, (υγρό σε υπόψυξη), δεδομένου ότι έχει ρευστότητα. Σαν παράδειγμα αναφέρεται, ότι τα τζάμια των παραθύρων μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα έχουν μεγαλύτερο πάχος στο κάτω τμήμα τους (ροή λόγω βαρύτητας).

Το γυαλί, όταν θερμανθεί, είναι δυνατόν να μετατραπεί από άμορφο σε κρυσταλλικό σώμα. Αυτή η αλλαγή οφείλεται στο γεγονός, ότι η θερμοκρασία βοηθά την αντίδραση άμορφο σώμα → κρυσταλλικό. Σε πολλά μοναστήρια έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός κρυσταλλιτών στα τζάμια των παραθύρων τους, που οφείλεται στη θέρμανση του γυαλιού από τον ήλιο.

Χαρακτηριστικό των άμορφων σωμάτων, εκτός από την έλλειψη κρυσταλλικής δομής, είναι ότι δεν έχουν σημείο τήξης όπως τα στερεά, αλλά κατά τη μετάπτωσή τους στην υγρή κατάσταση εμφανίζουν, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, μια περιοχή μαλάκυνσης (Εικ.2.10.) και μεταπί-



Εικ. 2.9. Δομή κρυσταλλικού (I) και άμορφου (II) διοξειδίου του πυριτίου (Σακελλαρίδης).



Εικ. 2.10. Μεταβολές στις καταστάσεις της ύλης ανάλογα με τις συνθήκες (Σακελλαρίδης).

πτουν βαθμιαία στη ρευστή κατάσταση. Η μεταβολή αυτή δεν είναι συνεχής και γίνεται σε θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη, από εκείνη που χρειάζεται για να μεταπέσει το υλικό στην υγρή μορφή (Θερμοκρασία ή σημείο μαλάκυνσης).

Τα άμορφα σώματα έχουν μεγάλο ιξώδες, εμφανίζουν κάποια ελαστικότητα και αρκετά έντονες έλξεις μεταξύ των μορίων τους, ιδιότητες οι οποίες δυσκολεύουν το διαχωρισμό τους από τα στερεά.

Σε μερικά άμορφα σώματα είναι δυνατό να επιτευχθεί κρυστάλλωση της μάζας τους. Αυτό επιτυγχάνεται κάτω από ορισμένες συνθήκες και οφείλεται στο ότι η θερμοκρασία που το άμορφο σώμα έχει στερεοποιηθεί είναι κάτω από αυτήν του σημείου πήξης του. Σαν παράδειγμα αναφέρεται το ελαστικό, το οποίο όταν τεντωθεί πολλές φορές (παραμόρφωση) κρυσταλλώνεται, με παράλληλη αποβολή θερμότητας και το γυαλί, το οποίο όταν ψυχθεί πολύ αργά αποκτά κρυσταλλική δομή.

Τελειώνοντας θα πρέπει να αναφερθεί, ότι κάθε μεταβολή της φυσικής κατάστασης των σωμάτων έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του σώματος, καθώς επίσης και τη μεταβολή των διαστάσεών του. Ακόμη, κάθε σώμα είναι δυνατό να αλλάξει φυσική κατάσταση κ.λπ. μετά από μεταβολή των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας (Εικ.2.10.). Έτσι, το νερό μπορεί να μετατραπεί σε υδρατμούς ή να γίνει πάγος με αλλαγή της θερμοκρασίας. Το ίδιο συμβαίνει με τα μέταλλα ή τα πολυμερή υλικά, καθώς και με άλλα οδοντιατρικά υλικά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αδάμ Α.: Οδοντιατρικά υλικά. Εκδόσεις Γ.Κ. Παρισιάνος, Αθήνα **1973**.

Αλεξόπουλος Κ.Δ.: Ατομική και πυρηνική φυσική. Έκδοσις δευτέρα, Αθήναι **1956**.

Ανδριτσόπουλος Ι. Γεώργιος.: Εισαγωγή στην Κβαντομηχανική. Ιωάννινα.

Bonner F.T. and Phlips M.: Principles of physical science, Reading, Mass. Addison - Wesley Publishing Co., Inc, **1957.**

Born Max.: Atomic Physics. Seventh edition. Blackie & Son Limited. London.

Craig R.G.: Restorative dental materials. Sixth edition. C.V. Mosby Company. St. Louis, **1980**.

Hume - Rothery W.: Electrons, atoms, metals and alloys, ed. 3, New York, Dover Publications, Inc, **1963**.

Καφούσιας Κ. Ν.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984.**

Kittel C.: Introduction to Solid State Physics. Second Edition. John Wiley & Sons, London.

Knischewski/Rau.: Werkstoffkunde : Metalle Verlag Neuer Merkur. **1981**.

Κόκκορος Π.: Γενική Ορυκτολογία, 2 έκδοση, Θεσσαλονίκη **1970.**

O'Brien W. J. and Ryge G.: An Outline of Dental Materials and their Selection. W.B. Saunders Company. Philadelphia, **1978**.

Phillips R. W.: Skinner's Science of Dental Materials. Seventh Edition, Philadelphia, **1973**.

Σακελλαρίδης Οδ.: Γενική Χημεία Ι. Γενικό μέρος. Πρώτη έκδοση, Αθήνα **1985.**

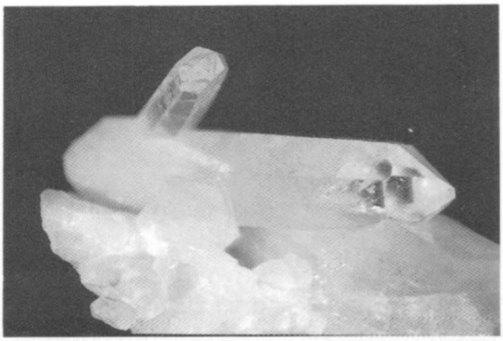
Σκουλικίδης Θ. Ν.: Φυσικοχημεία, Τόμος I_1. Τρίτη έκδοση Ε.Μ.Π. **1968.**

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Wilkinson G., Cotton F.A. : Advanced in organic Chemistry, Interscience Publishers. Second Edition, **1966**.

3. Κρυσταλλικό πλέγμα - κρυσταλλική δομή

Όλα σχεδόν τα στερεά σώματα, είτε είναι ανόργανα είτε σχηματίζονται από οργανικές ουσίες, κάτω από ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και εφόσον αναπτύσσονται ελεύθερα, αποτελούνται από μεγάλα πολυεδρικά τμήματα ενωμένα μεταξύ τους.
Χαρακτηριστικό παράδειγμα στερεού σώματος με αυτή τη μορφή είναι ο χαλαζίας, που από πολύ παλιά ονομάστηκε «κρύσταλλος» επειδή δίνει την εντύπωση πάγου (Εικ. 3.1.). Από τότε έχει επικρατήσει ο όρος κρύσταλλος, ο οποίος χαρακτηρίζει όλα τα σώματα τα οποία έχουν τη μορφή πολύεδρων ή αποτελούνται από πολυεδρικά τμήματα, που καταλήγουν σε επίπεδες επιφάνειες. Οι γεωλόγοι και οι φυσικοί, καθώς και ορισμένοι ορυκτολόγοι, χρησιμοποιούν τον όρο «κρύσταλλος» και για κάθε ομοιογενές στερεό, το οποίο εμφανίζει διατεταγμένη



Εικ. 3.1. Κρύσταλλοι χαλαζία.

ατομική δομή, ασχέτως αν αυτό είναι πολύεδρο.
Όταν ο όρος κρύσταλλος χρησιμοποιείται με την ευρεία έννοια, τότε ένα κρυσταλλικό στερεό αν έχει καλοσχηματισμένες έδρες ονομάζεται ιδιόμορφος κρύσταλλος, αν έχει ατελείς έδρες ονομάζεται υπιδιόμορφος και αν δεν έχει καθόλου έδρες ονομάζεται αλλοτριόμορφος κρύσταλλος. Όσα σώματα, στη στερεή κατάσταση, δεν έχουν αυτή τη χαρακτηριστική εμφάνιση χαρακτηρίζονται άμορφα (γυαλί, κερί κ.λπ.).
Οι κρύσταλλοι, οι οποίοι είναι στερεά πολυεδρικά τμήματα, εμφανίζονται κατά τη μετάπτωση των σωμάτων από την υγρή στη στερεή κατάσταση και αποτελούνται από άτομα ή από ομάδες ατόμων ή από ιόντα.
Μεταξύ των δομικών λίθων μιας ουσίας ασκούνται δυνάμεις, των οποίων το μέγεθος είναι αυστηρά καθορισμένο για κάθε ουσία, με αποτέλεσμα η ισορροπία των δομικών στοιχείων στη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, να εξασφαλίζεται με ένα γεωμετρικό είδος ταξινόμησης, που έχει ορισμένο σχήμα και μέγεθος.
Ο σχηματισμός των κρυστάλλων οφείλεται στην επανάληψη των ίδιων ακριβώς ατόμων ή ιόντων, με την ίδια κατεύθυνση, σε ίδια ακριβώς διαστήματα και στις τρείς διαστάσεις (τρισδιάστατη ή τριπλή περιοδικότητα). Έτσι, κάθε κρύσταλλος εμφανίζει ομοιογένεια και δημιουργείται με την επανάληψη μιας στοιχειώδους μονάδας, η ο-

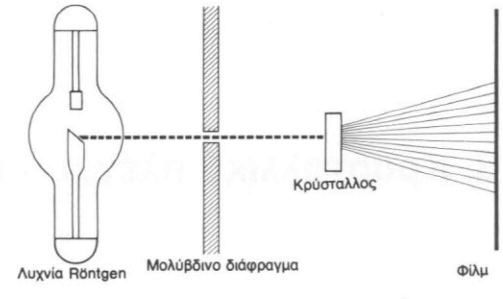
ποία είναι ένας στοιχειώδης κρύσταλλος και ονομάζεται στοιχειώδες κύτταρο (unit cell).

Το σχήμα, το είδος και οι διαστάσεις του στοιχειώδους κρυστάλλου είναι αυστηρά καθορισμένες για κάθε καθαρό σώμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι κατά το σχηματισμό μιας στερεής ουσίας, τα στοιχειώδη σωματίδια που την αποτελούν ισορροπούν, καταλαμβάνοντας αυθόρμητα θέσεις με τη χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, υπακούοντας στο δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο.

Άρα, κρύσταλλος είναι το τμήμα ενός στερεού σώματος, το οποίο σχηματίζεται από ένα άθροισμα ατόμων τα οποία διατάσσονται σύμφωνα με ορισμένο σχέδιο, που επαναλαμβάνεται κατά κανονικό τρόπο, με την ίδια μορφή και τον ίδιο προσανατολισμό σε όλη την έκτασή του. Έχει αποδειχτεί, ότι δύο διαφορετικές ουσίες κάτω από τις ίδιες συνθήκες δεν είναι δυνατόν να εμφανίζουν το ίδιο είδος και ίδιες διαστάσεις στοιχειώδους κυττάρου (κρύσταλλος).

Η κρυσταλλική δομή των σωμάτων έγινε αρχικά αντιληπτή στα διάφορα ορυκτά, τα οποία, συχνά, απαντούν στη φύση σε ευμεγέθεις πολυεδρικούς κρυστάλλους. Στους κρυστάλλους αυτούς, η εξωτερική συμμετρία είναι αποτέλεσμα της εσωτερικής δομής. Τέτοιοι πολυεδρικοί κρύσταλλοι πολύ σπάνια παρατηρούνται στην περίπτωση των μετάλλων. Για τη διαπίστωση και τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής σ' αυτά, είμαστε υποχρεωμένοι να καταφεύγουμε σε πιο σύνθετες τεχνικές, από τις οποίες σπουδαιότερη και, ιστορικά, η πρώτη που εφαρμόστηκε για το σκοπό αυτό, είναι η περίθλαση των ακτίνων Χ. (Εικ. 3.2.).

Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα ανάλογα με αυτά του ορατού φωτός, αλλά με μήκος κύματος περίπου 10.000 φορές μικρότερο, δηλαδή της τάξης του



Εικ. 3.2. Διερεύνηση ενός κρυστάλλου, με τη βοήθεια των ακτίνων «Χ».

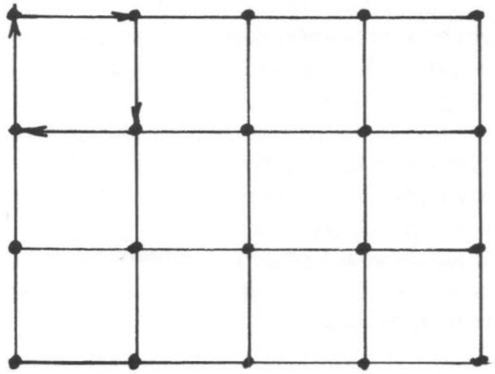
0,1 - 2 Å. Ανάλογο μέγεθος έχουν και οι αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά στερεά, με αποτέλεσμα όταν μια δέσμη ακτίνων Χ πέφτει πάνω σ' ένα τέτοιο σώμα, να δημιουργούνται φαινόμενα περίθλασης και συμβολής, ανάλογα με τους κροσσούς συμβολής που παρατηρούνται, όταν ορατό φώς περνάει μέσα από λεπτές σχισμές, στο γνωστό από την οπτική πείραμα του Fresnel. Το ρόλο των λεπτών σχισμών παίζουν εδώ τα άτομα, που επαναλαμβάνονται περιοδικά πάνω σε κρυσταλλικά επίπεδα, οπότε από την αρχική δέσμη των ακτίνων Χ προκύπτουν άλλες λεπτότερες, που η θέση τους μπορεί να διαπιστωθεί από την αμαύρωση ενός φιλμ, πάνω στο οποίο προσπίπτουν. Πρόκειται για το ιστορικό πείραμα του Max von Laue, που πρώτος, το 1912, παρατήρησε την περίθλαση των ακτίνων Χ από κρυσταλλικά στερεά και έδωσε τη σωστή ερμηνεία του φαινομένου.

3.1. Κρυσταλλικό πλέγμα

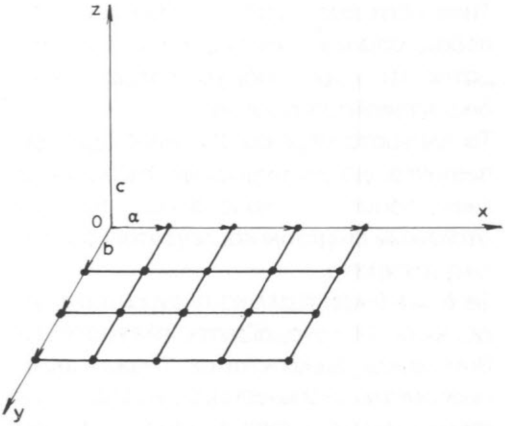
Τα κρυσταλλικά σώματα έχουν περιοδική δομή (τάξη), η οποία τα ξεχωρίζει από τα άλλα που εμφανίζουν δομική αταξία (αέρια, υγρά, άμορφα κ.λπ.). Αν στον κρύσταλλο

ενός σώματος πάρουμε ένα τυχαίο σημείο, θα δούμε ότι ξαναβρίσκουμε ανάλογα σημεία που είναι κανονικά διατεταγμένα στο χώρο κατά τριπλή περιοδικότητα. Τα σημεία αυτά, τα οποία υποδηλώνουν τους δομικούς λίθους των κρυστάλλων, σχηματίζουν ένα πλέγμα (lattice), το οποίο αποτελείται από σημεία που έχουν τους ίδιους γείτονες και ονομάζονται δεσμοί ή κόμβοι του πλέγματος (lattice points). Στην εικόνα 3.3. φαίνεται ένα πλέγμα δύο διαστάσεων, το οποίο ονομάζεται πλεγματικό ή δικτυωτό επίπεδο. Στην εικόνα 3.4. αν $\vec{a}$ το αντίστοιχο άνυσμα το οποίο ορίζει, κατά τη διεύθυνση του κρυσταλλογραφικού άξονα ΟΧ, κάθε δομικό λίθο του πλέγματος, $\vec{b}$ το αντίστοιχο άνυσμα το οποίο ορίζει τον κάθε δομικό λίθο κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα ΟΥ και $\vec{c}$ κατά τον άξονα ΟΖ, τότε το παραλληλεπίπεδο το οποίο ορίζεται από τα τρία αυτά ανύσματα αποτελεί τη στοιχειώδη κυψελίδα (primitive cell) του πλέγματος.

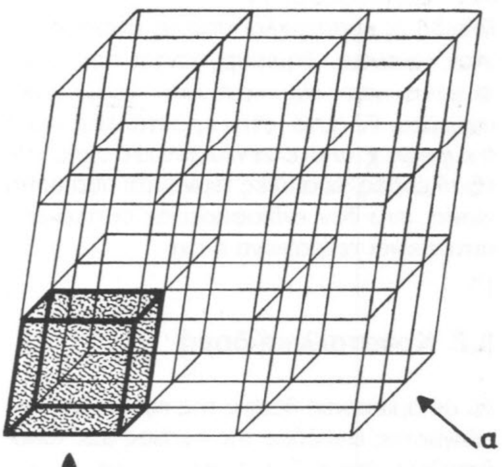
Η στοιχειώδης αυτή κυψελίδα, κατά τη μετατόπισή της και πρός τους τρείς άξονες (τριπλή περιοδικότητα), δίνει με τις κορυφές της ολόκληρο το πλέγμα στο χώρο (τρισδιάστατο πλέγμα) (Εικ. 3.5.).



Εικ. 3.3. Πλέγμα δύο διαστάσεων.



Εικ. 3.4. Αρχή δημιουργίας τρισδιάστατου πλέγματος.



Εικ. 3.5. α) Τρισδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα, β) Στοιχειώδης κυψελίδα.

Πλέγμα, λοιπόν, στο χώρο είναι ένα σύνολο άπειρων σημείων τα οποία έχουν τέτοια διάταξη, ώστε για οποιοδήποτε σημείο του πλέγματος τα γειτονικά πρός αυτό σημεία να έχουν την ίδια διάταξη, για ορισμένη τυχαία διεύθυνση.

Τόσο στην περίπτωση του δικτυωτού επιπέδου, όσο και στην περίπτωση του πλέγματος στο χώρο, υπάρχουν σημεία περιοδικά επαναλαμβανόμενα.

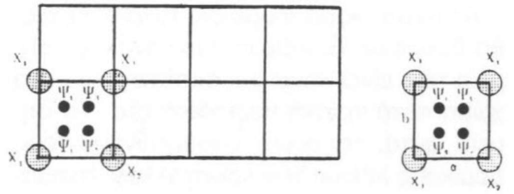
Τα πλέγματα σημείου στο χώρο, χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της κρυσταλλικής δομής των κρυστάλλων, των κρυσταλλικών σωμάτων και λέγονται κρυσταλλικά πλέγματα.

Τα δυνατά κρυσταλλικά πλέγματα στο χώρο είναι 14, ονομάζονται πλέγματα του Bravais και χωρίζονται σε 7 κρυσταλλικά συστήματα. Ο διαχωρισμός γίνεται, με βάση τις γωνίες που σχηματίζουν μεταξύ τους οι κρυσταλλογραφικοί άξονες, ανάλογα με το λόγο $\vec{a}$: $\vec{b}$: $\vec{c}$: και ανάλογα με το είδος των αξόνων συμμετρίας.*

Επειδή οι κρύσταλλοι σπάνια αναπτύσσονται κανονικά, δημιουργούνται παραμορφωμένα και όχι κανονικά γεωμετρικά σχήματα. Γι' αυτό, στην κρυσταλλογραφία ο κύβος π.χ. αποτελεί γεωμετρικό σχήμα με έξι πλευρές, οι οποίες τέμνονται υπό ορθή γωνία, ενώ δεν ενδιαφέρει αν οι πλευρές αυτές είναι τετράγωνα ή όχι.

3.2. Κρυσταλλική δομή

Αν σε ορισμένες θέσεις της κυψελίδας του πλέγματος επιπέδου της εικόνας 3.3. τοποθετηθούν άτομα δύο στοιχείων, όπως Χ και Ψ (Εικ. 3.6.), τότε η κυψελίδα μαζί με τα άτομα που περιέχονται σ' αυτήν ονομάζεται στοιχειώδες κύτταρο (unit cell) της κρυσταλλικής δομής. Το στοιχειώδες κύτταρο είναι το μικρότερο τμήμα του κρυστάλλου, το οποίο κατέχει τις χαρακτηριστικές ιδιότητες του κρυστάλλου και το οποίο επαναλαμβανόμενο στο χώρο δημιουργεί τον κρύσταλλο.



Εικ. 3.6. Αρχή κρυσταλλικής δομής και στοιχειώδες κύτταρο.

Τα άτομα του στοιχειώδους κυττάρου παριστάνονται συνήθως σαν σφαίρες μικρής ακτίνας. Τα άτομα της κυψελίδας μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελούν στοιχειώδη όμιλο ατόμων, ο οποίος επαναλαμβανόμενος στο χώρο μαζί με το στοιχειώδες κύτταρο, σχηματίζει την τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή.

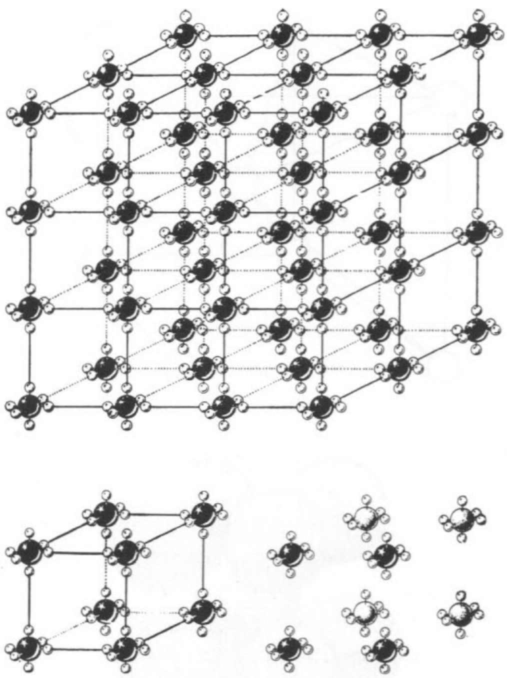
Να σημειωθεί, ότι ο όρος «κρυσταλλικός» είναι ένας γενικός όρος, ο οποίος αναφέρεται στην τακτική διάταξη με την οποία δομούνται τα στερεά σώματα, ενώ ο όρος «κρύσταλλος» αναφέρεται ειδικά στην εξωτερική έκφραση αυτής της εσωτερικής τάξης. Τα κέντρα των ατόμων του στοιχειώδους κυττάρου δίνουν τους κόμβους της κυψελίδας του κρυσταλλικού πλέγματος.

Στην εικόνα 3.7. δίνεται ένα παράδειγμα τρισδιάστατου κρυσταλλικού πλέγματος και δομής. Το στοιχειώδες κύτταρο δεν μπορεί ποτέ να αποτελείται από ένα άτομο, επειδή οι σχέσεις των ατόμων είναι σημαντικές για τον καθορισμό των ιδιοτήτων του σώματος. Στον χαλαζία π.χ. η δομική μονάδα είναι $3(SiO_2)$.

Απ' όσα αναφέρθηκαν βγαίνει το συμπέρασμα, ότι η κρυσταλλική δομή της ύλης δίνεται από τη διάταξη των ατόμων στο χώρο κατά τριπλή περιοδικότητα.

Η κρυσταλλική δομή έχει στενή σχέση με το κρυσταλλικό πλέγμα, αλλά έχει και μια βασική διαφορά.

* Άξονας συμμετρίας ονομάζεται ο φανταστικός άξονας που περνάει μέσα από τον κρύσταλλο, έτσι ώστε κατά την περί άξονα περιστροφή του, ο κρύσταλλος να επανέρχεται με την ίδια μορφή πολλές φορές.



Εικ. 3.7. Τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή. Στην εικόνα παριστάνονται σχηματικά ο στοιχειώδης όμιλος ατόμων και το στοιχειώδες κύτταρο. (Κονοφάγος).

Το κρυσταλλικό πλέγμα αποτελείται από σημεία και σχηματίζεται από την επανάληψη της κυψελίδας του.

Η κρυσταλλική δομή αποτελείται από άτομα και σχηματίζεται από την επανάληψη του στοιχειώδους κυττάρου, στο οποίο είναι δυνατόν τα άτομα να βρίσκονται σε όλους ή σε ορισμένους ή και σε κανέναν από τους κόμβους της κυψελίδας, καθώς και μέσα ή έξω από τους κόμβους.

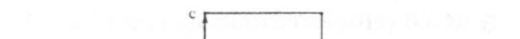
Στο ίδιο κρυσταλλικό πλέγμα είναι δυνατό να ανήκουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Στην εικόνα 3.8. βλέπουμε ότι έχουμε την ίδια κυψελίδα, αλλά διαφορετικό στοιχειώδη όμιλο ατόμων και διαφορετική δομή. Το πλέγμα απλώς δίνει την περιοδικότητα με την οποία ο στοιχειώδης όμιλος των ατόμων δημιουργεί την κρυσταλλική δομή (κυβικός, ρομβοειδής κ.λπ.). Ο όρος, λοιπόν, δομή (structure) αναφέρεται στην ατομική διαμόρφωση μέσα στον κρύσταλλο, όπως αυτός οικοδομείται πάνω στο πλέγμα. Σε έναν κρύσταλλο είναι δυνατόν να προσδιοριστεί το είδος του πλέγματος και οι διαστάσεις του. Ακόμη, είναι δυνατόν να προσδιοριστούν οι θέσεις των διαφόρων ειδών ατόμων μέσα στο πλέγμα.

Η κρυσταλλική δομή δεν εμφανίζεται μόνο στα καθαρά στοιχεία, αλλά και σε ενώσεις όπως π.χ. NaCl, $CaCO_3$, $CaSO_4$ κ.λπ.

Τα μέταλλα έχουν κρυσταλλική δομή και μεταξύ των ατόμων τους αναπτύσσονται δυνάμεις, οι οποίες τα αναγκάζουν να καταλάβουν θέσεις υψηλής συμμετρίας και μεγάλης πυκνότητας σε άτομα, ώστε να υπάρχει ελάχιστος κενός χώρος μεταξύ τους.

Στις συνθήκες αυτές, οι οποίες υπάρχουν σε όλα τα επίπεδα, αποδίδονται οι καλές μηχανικές ιδιότητες που έχουν τα μέταλλα.

Το γεγονός ότι τα μέταλλα παραμορφώνονται εύκολα χωρίς να σπάσουν, αποδίδεται στην ολίσθηση του ενός επιπέδου ατόμων



Εικ. 3.8. Παράδειγμα διαφόρων κρυσταλλικών δομών του ίδιου κρυσταλλικού πλέγματος σε δύο διαστάσεις. (Κονοφάγος).

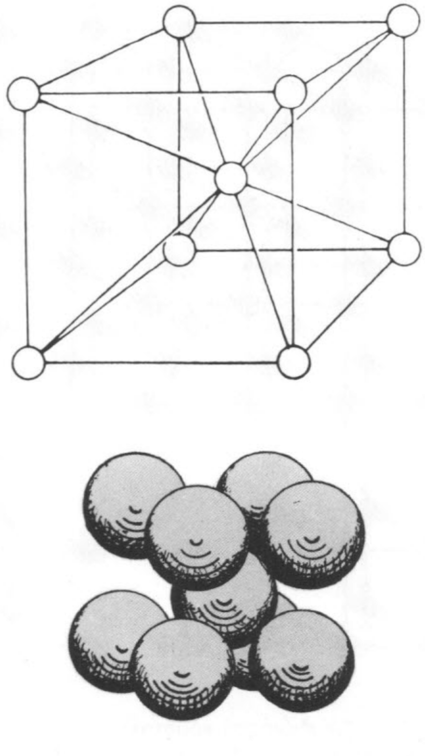
πάνω στο άλλο, χωρίς διακοπή της συνέχειάς τους.

Η πυκνότητα των μετάλλων σε άτομα εξαρτάται από τον αριθμό συνδιάταξης R, ο οποίος εκφράζει τον αριθμό των ατόμων που βρίσκονται στη μικρότερη απόσταση και περιβάλλουν σε ίσες αποστάσεις κάθε άτομο ενός μετάλλου, όταν αυτό είναι στη στερεή κατάσταση. Για τα καθαρά μέταλλα η μεγαλύτερη τιμή του R είναι 12 ομοειδή άτομα. Ο χαλκός π.χ., έχει R=12.

Τα μέταλλα κρυσταλλώνονται σε απλές δομές, που χαρακτηρίζονται από μεγάλη πυκνότητα.

Οι πιο συνηθισμένοι τύποι κρυστάλλωσης των μετάλλων είναι:

- **Ο χωροκεντρωμένος ή ενδοκεντρωμένος κυβικός (body centered cubic).**
- **Ο εδροκεντρωμένος κυβικός (face centered cubic).**
- **Ο εξαγωνικός μέγιστης πυκνότητας (hexagonal close packed).**



Εικ. 3.9. Χωροκεντρωμένη κυβική δομή. (Αδάμ).

3.2.1. Χωροκεντρωμένος ή ενδοκεντρωμένος κυβικός τύπος

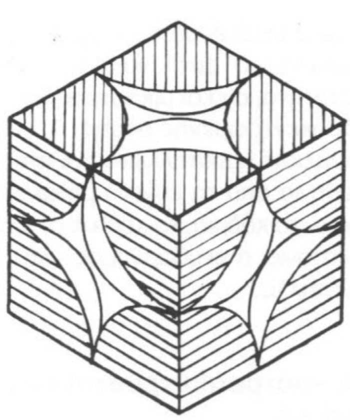
Στο χωροκεντρωμένο κυβικό τύπο κρυσταλλικής δομής, κάθε άτομο περιβάλλεται από 8 γειτονικά άτομα και εμφανίζει, με αριθμό συνδιάταξης R=8, κάπως μικρότερη πυκνότητα απ' ότι οι άλλοι δύο τύποι κρυστάλλωσης. Η δομή αυτή απαντάται συχνά στις υψηλότερες θερμοκρασίες, επειδή το ηλεκτρονικό νέφος καταλαμβάνει περισσότερο χώρο, απ' ότι στον εδροκεντρωμένο τύπο. Η δομή αυτή περιγράφεται από έναν κύβο πλευράς α, στου οποίου τις κορυφές και το κέντρο τοποθετούμε άτομα (Εικ. 3.9.).

Στο δομικό αυτό κύτταρο αντιστοιχούν, στην πραγματικότητα, δύο μόνον άτομα, γιατί ενώ το άτομο του κέντρου ανήκει αποκλειστικά στο κύτταρο που εξετάζουμε, τα άτομα των κορυφών ανήκουν ταυτόχρονα σε οκτώ γειτονικούς κύβους το καθένα: $1+(8x1/8)=1+1=2$.

Το κεντρικό άτομο περιβάλλεται από οκτώ άτομα (των κορυφών), σε αποστάσεις ίσες με το μισό της διαγωνίου του κύβου. Το ίδιο συμβαίνει για οποιοδήποτε άτομο της δομής και λέμε, ότι ο αριθμός συνδιάταξης της χωροκεντρωμένης κυβικής δομής είναι R=8.

Στην εικόνα 3.10. τα άτομα παριστάνονται από μικρές σφαίρες. Στην πραγματικότητα, όμως, τα άτομα βρίσκονται πολύ κοντά το ένα στο άλλο και εφάπτονται μεταξύ τους κατά τη διαγώνιο του κύβου.

Το μήκος της πλευράς του κύβου είναι της



Εικ. 3.10. Χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα. (Craig).

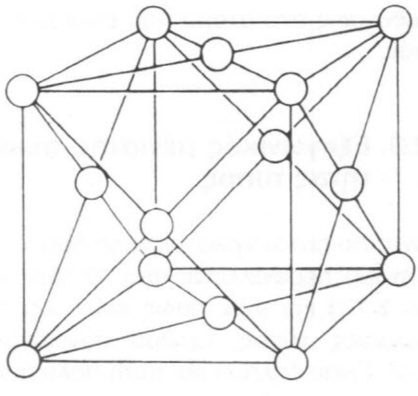
τάξης των 3 Å, έτσι που σε μήκος 1mm θα μπορούσαμε να παρατάξουμε 1:0,3x10^{-6}≅ εκατομμύρια κύβους.

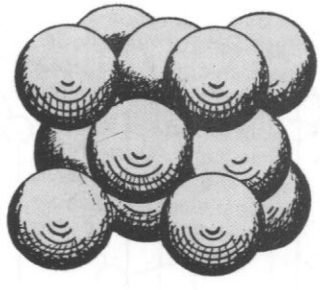
Στο χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα κρυσταλλώνονται αρκετά μέταλλα, όπως ο σίδηρος -α (δηλαδή ο σίδηρος στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος), το χρώμιο, το βολφράμιο, το βανάδιο και το μολυβδαίνιο, δηλαδή μέταλλα που είναι όλα πολύ ανθεκτικά και δύσκολα παραμορφώνονται στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

3.2.2. Εδροκεντρωμένος κυβικός τύπος

Στον εδροκεντρωμένο κυβικό τύπο κρυσταλλικής δομής, η στοιχειώδης κυτταρική μονάδα έχει τη διάταξη που φαίνεται στην εικόνα 3.11.

Στον εδροκεντρωμένο τύπο κάθε άτομο περιβάλλεται από 12 γειτονικά άτομα, που βρίσκονται σε ίση απόσταση απ' αυτό. Άρα, ο αριθμός συνδιάταξης (R), αυτού του τύπου, είναι 12 και αντιπροσωπεύει τη μεγαλύτερη δυνατή τιμή του R για το ίδιο είδος ατόμων.





Εικ. 3.11. Εδροκεντρωμένη κυβική δομή.

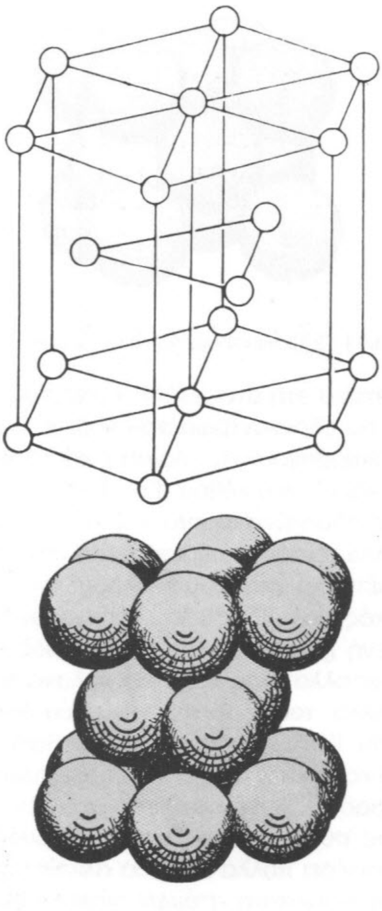
Τα άτομα στη στοιχειώδη κυτταρική μονάδα του εδροκεντρωμένου κυβικού τύπου, καταλαμβάνουν τις κορυφές και τα κέντρα των εδρών του κύβου (Εικ. 3.11.).

Στον εδροκεντρωμένο κυβικό τύπο κρυσταλλώνονται τα περισσότερα από τα κοινά μέταλλα (σίδηρος γ, αλουμίνιο, νικέλιο, χαλκός, μόλυβδος κ.λπ.) και σχεδόν όλα τα ευγενή (χρυσός, πλατίνα, άργυρος κ.λπ.). Τα μέταλλα αυτά είναι πιο μαλακά από τα μέταλλα του χωροκεντρωμένου κυβικού τύπου. Είναι επίσης, σε μεγάλο βαθμό, όλκιμα και ελατά, ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό οφείλεται στο μεγάλο αριθμό συνδιάταξης (R=12), γεγονός που προσφέρει πολλά επίπεδα ολίσθησης, μεγάλη πυκνότητα ατόμων (καταλαμβάνουν το 74% του χώρου του κύβου) και πολλές

διευθύνσεις στα άτομα που είναι μέσα σ' αυτόν.

3.2.3. Εξαγωνικός μέγιστης πυκνότητας τύπος

Στον τύπο αυτόν κρυσταλλικής δομής, κάθε άτομο περιβάλλεται από 12 γειτονικά (Εικ. 3.12.) και έχει, όπως και ο εδροκεντρωμένος τύπος, αριθμό συνδιάταξης R=12. Είναι, δηλαδή και αυτή πολύ πυκνή



Εικ. 3.12. Εξαγωνική δομή μεγάλης πυκνότητας.

δομή, με αποτέλεσμα τα μέταλλα που κρυσταλλώνονται σ' αυτή, να διαθέτουν μεγάλη ελατότητα, αν και μικρότερη από εκείνη της εδροκεντρωμένης δομής.

Στη δομή αυτή κρυσταλλώνονται το όσμιο και το ρουθήνιο από τα ευγενή μέταλλα και το μαγνήσιο, το κάδμιο, το κοβάλτιο, το βηρύλλιο, το τιτάνιο, ο ψευδάργυρος κ.λπ., από τα κοινά μέταλλα.

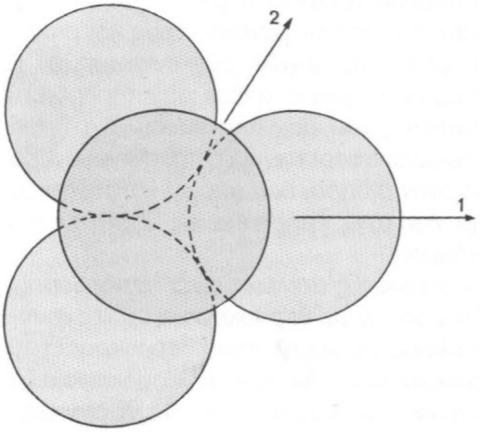
3.3. Ανισοτροπία κρυσταλλικών σωμάτων

Σαν ανισοτροπία ενός σώματος χαρακτηρίζεται η εκδήλωση διαφορετικών ιδιοτήτων, κατά διάφορες κατευθύνσεις, μέσα στη μάζα του σώματος αυτού.

Παρατηρείται, δηλαδή, ότι οι φυσικές ιδιότητες (συντελεστής διαστολής, αγωγιμότητα κ.α.), οι μηχανικές ιδιότητες (σκληρότητα, όριο ελαστικότητας, ολκιμότητα, αντοχή στη θραύση κ.α.), καθώς και άλλες πιο σύνθετες ιδιότητες, όπως η αντοχή στη διάβρωση, εξαρτώνται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τη διεύθυνση που θεωρούμε μέσα σ' έναν κρύσταλλο. Η ανισοτροπία είναι χαρακτηριστική ιδιότητα των μονοκρυστάλλων.

Η ανισοτροπία των κρυστάλλων είναι άμεση συνέπεια της κρυσταλλικής δομής. Σε έναν κρύσταλλο, τα άτομα επαναλαμβάνονται, σε μια δεδομένη διεύθυνση, ανά κανονικές αποστάσεις. Η περίοδος αυτή επανάληψης είναι διαφορετική, ανάλογα με τη διεύθυνση που θεωρούμε. Στη χωροκεντρωμένη κυβική δομή του σιδήρου για παράδειγμα, τα άτομα επαναλαμβάνονται περιοδικά κάθε 2.87 Å, κατά τη διεύθυνση των ακμών, ενώ επαναλαμβάνονται περιοδικά κάθε 2.48 Å, κατά τη διεύθυνση των διαγωνίων του κύβου, που είναι μια διεύθυνση πυκνή σε άτομα. Στη

διεύθυνση αυτή, τα άτομα εφάπτονται μεταξύ τους. Άμεση συνέπεια των παραπάνω είναι το γεγονός, ότι η συνοχή του κρυστάλλου είναι διαφορετική κατά τις δύο προηγούμενες διευθύνσεις. Έτσι, όλες οι μηχανικές ιδιότητες εξαρτώνται από τη διεύθυνση που εξετάζουμε (Εικ. 3.13.).
Η συμπεριφορά των μετάλλων κατά την πλαστική παραμόρφωση, είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα της ανισοτροπίας των κρυστάλλων. Η πλαστική παραμόρφωση ενός κρυστάλλου γίνεται με την μετακίνηση ενός επιπέδου πυκνού σε άτομα, σε σχέση με τα γειτονικά του. Η μετακίνηση αυτή είναι μια ολίσθηση κατά μια ορισμένη διεύθυνση.
Συνήθως, οι κρυσταλλίτες των μεταλλικών σωμάτων δεν εμφανίζουν ενιαίο προσανατολισμό. Γι' αυτό και τα πολυκρυσταλλικά σώματα δεν εμφανίζουν ανισοτροπία. Ένα μεταλλικό σώμα εμφανίζει πρακτικά τις ίδιες ιδιότητες πρός όλες τις κατευθύνσεις.
Τα άμορφα σώματα δεν εμφανίζουν ανισοτροπία, λόγω της έλλειψης οποιασδήποτε κανονικότητας στη διάταξη των σωματιδίων τους στο χώρο (υγρά - αέρια).
Μερικά σώματα έχουν κρυστάλλους με τα ίδια στοιχεία συμμετρίας. Έτσι, είναι δυνατόν, κάτω από ορισμένες συνθήκες, να παρατηρηθεί αμοιβαία αντικατάσταση ατόμων στη δομή τους. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ισομορφία. Τα μίγματα των ισόμορφων σωμάτων κρυσταλλώνονται από τα διαλύματα ή τα τήγματά τους σε κοινούς, μικτούς, ομογενείς κρυστάλλους και ονομάζονται στερεά διαλύματα.



Εικ. 3.13. Ανισοτροπία. Προς την κατεύθυνση του τόξου 2 η σκοτεινόχρωμη σφαίρα μετατοπίζεται ευκολότερα, απ' ότι προς την κατεύθυνση του τόξου 1.

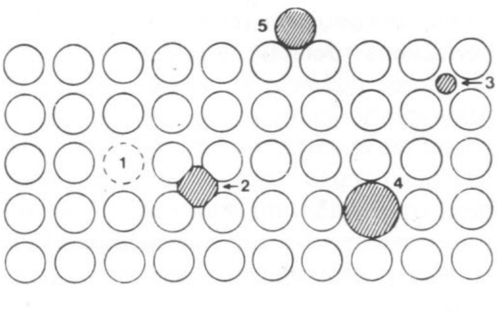
3.4. Διαταραχές δομής

Η θεωρητική κατασκευή της στοιχειώδους κυτταρικής μονάδας ενός κρυστάλλου, αντιστοιχεί στην ιδανική κρυσταλλική δομή. Στην πραγματικότητα όμως αυτό δε συμβαίνει, επειδή όπως έχει αποδειχτεί, υπάρχουν μέσα στον κρύσταλλο ανωμαλίες, οι οποίες οφείλονται είτε σε κενά τα οποία δημιουργούνται από έλλειψη ατόμων, είτε σε διαταραχές λόγω της ασύμμετρης διάταξης των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο.
Οι αποκλίσεις αυτές, από την ιδανική κατάσταση, ονομάζονται γενικώς ατέλειες (imperfections ή defects). Οι ανωμαλίες αυτές, οι οποίες οφείλονται σε διαταραχή της πλεγματικής δομής του κρυστάλλου, προκαλούνται εξαιτίας της έντονης κινητικότητας των ατόμων, στις υψηλές θερμοκρασίες, στην επίδραση ραδιενεργού ακτινοβολίας ή στην πλαστική παραμόρφωση κατά την επεξεργασία των μεταλλικών αντικειμένων.
Η δημιουργία επίσης ατελειών μέσα στον κρύσταλλο, κατά την κρυστάλλωση, είναι επόμενη, εάν λάβουμε υπόψη ότι στις συνηθισμένες συνθήκες κρυστάλλωσης μπορούν να καταληφθούν μέσα στον κρύσταλ-

λο πολλά εκατομμύρια κενές θέσεις, από νέα άτομα. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας τα άτομα δε βρίσκονται, πολλές φορές, τη σωστή ώρα, στη σωστή θέση, με τη σωστή αναλογία.

Εάν κοντά στις κανονικές θέσεις στο δικτυωτό, δεν υπάρχουν άτομα να τις καταλάβουν, οι θέσεις αυτές θα παραμείνουν κενές (Εικ. 3.14.). Εάν την ίδια θέση διεκδικούν δύο άτομα, το ένα από τα δύο θα παραμείνει μεταξύ των κανονικών θέσεων, σαν άτομο παρεμβολής (Εικ. 3.14.). Εάν μέσα στο πλέγμα παραμείνει ένα ξένο άτομο στη θέση ενός κανονικού, σαν άτομο αντικατάστασης, δημιουργούνται επίσης τοπικές διαταραχές στη δομή του κρυστάλλου (Εικ. 3.14.)

Οι ατέλειες, οι οποίες οφείλονται σε διαταραχή της πλεγματικής δομής του κρυστάλλου, ονομάζονται αταξίες δομής ή ατέλειες δομής και μπορεί να είναι: σημειακές, γραμμικές και επίπεδες.



Εικ. 3. 14. Είδη σημειακών ατελειών. 1. Κενό πλέγματος. 2,3. Παρεμβολή προσθήκης. 4. Παρεμβολή αντικατάστασης. 5. Ατέλεια Schottky (Γ. Αντωνόπουλος).

3.4.1. Σημειακές ατέλειες (point defects)

Πρόκειται για τοπικές διαταραχές, σε κάποιο σημείο της δομής του κρυστάλλου, οι οποίες είναι δυνατόν να δημιουργηθούν: **από την απουσία ενός ατόμου (κενό πλέγματος), από παρεμβολή κάποιων ομοειδών ή ετεροειδών ατόμων μεταξύ των κανονικών θέσεων (παρεμβολή προσθήκης), ή από την παρουσία ενός ξένου ατόμου σε αντικατάσταση κάποιου άλλου ατόμου στην κανονική θέση του πλέγματος (παρεμβολή αντικατάστασης) (Εικ. 3.14.).**

Αν το ίδιο στοιχείο δημιουργεί την πρώτη και τη δεύτερη ατέλεια, η ατέλεια ονομάζεται ατέλεια του Frenkel. Αν το άτομο το οποίο φεύγει από τη θέση του πάει στην επιφάνεια (Εικ. 3.14.), τότε μιλάμε για ατέλεια Schottky, η οποία υπάρχει σε συνδυασμό με τον κενό χώρο που δημιουργήθηκε. Οι ατέλειες Schottky έχουν ως αποτέλεσμα μικρή αύξηση του όγκου του κρυστάλλου.

Η παρεμβολή ατόμων μικρού μεγέθους εξαρτάται από το μέγεθός τους και μπορεί να φτάσει σε μεγάλη συγκέντρωση, αν το άτομο είναι μικρό, οπότε και επηρεάζει τις ιδιότητες του αρχικού υλικού. Για παράδειγμα αναφέρεται, ότι η προσθήκη άνθρακα στον σίδηρο, που μπορεί να φτάσει μέχρι και 10%, επηρεάζει τις ιδιότητες του σιδήρου.

Οι σημειακές ατέλειες είναι αντιστρεπτές. Δηλαδή, αν σε θερμοκρασία t υπάρχουν ν ατέλειες, σε χαμηλότερη θερμοκρασία εμφανίζονται $v/_{2}$. Αν όμως η θερμοκρασία ξαναγίνει t, τότε οι ατέλειες θα γίνουν όσες και οι αρχικές.

Στα μέταλλα η εσωτερική ενέργεια είναι μεγαλύτερη όταν υπάρχουν κενά και ισούται με την ενέργεια που χρειάστηκε για να δημιουργηθεί το κενό. Παράλληλα αυ-

ξάνεται η εντροπία*, γιατί ένα σώμα με άτομα και κενά βρίσκεται σε κατάσταση μεγαλύτερης αταξίας, από εκείνο που έχει μόνο άτομα.

Τα δύο αυτά στοιχεία έχουν αντίθετη επίδραση στην ελεύθερη ενέργεια** και έτσι κάθε σώμα, σε ορισμένη θερμοκρασία, προσπαθεί να αποκτήσει τέτοιο αριθμό κενών, ώστε η ελεύθερη ενέργειά του να έχει την ελάχιστη τιμή που προβλέπει η συνθήκη ισορροπίας.

Η συχνότητα δημιουργίας κενών εξαρτάται από την ικανότητα του ατόμου να μεταπηδήσει σε κενή θέση και από το ίδιο το υλικό. Εκτός των άλλων, η συχνότητα μεταπήδησης ενός ατόμου εξαρτάται και από τη δομή του υλικού, δηλαδή τον αριθμό των ατόμων τα οποία υπάρχουν γύρω από το κενό και τη συχνότητα με την οποία αυτά δονούνται.

Στο χαλκό π.χ. μεσολαβούν, σε θερμοκρασία δωματίου, 11 ημέρες μεταξύ δύο διαδοχικών αλμάτων, ενώ σε θερμοκρασία 1250°C γίνονται πάνω από 10 δισεκατομμύρια άλματα στο δευτερόλεπτο.

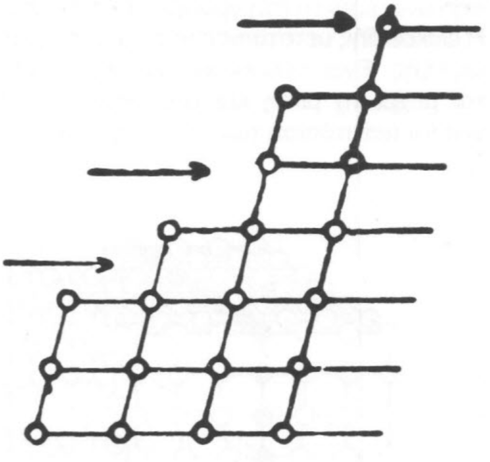
3.4.2. Γραμμικές ατέλειες ή μετατοπίσεις (dislocations)

Οι γραμμικές ατέλειες αποτελούν μετατοπίσεις κρυσταλλικών επιπέδων, οι οποίες συμβαίνουν ή κατά την αύξηση των κρυστάλλων ή αργότερα κατά την πλαστική παραμόρφωση των υλικών.

Οι ατέλειες αυτές μπορεί να θεωρηθούν ως μια γραμμή, η οποία χωρίζει ένα κρυσταλλικό επίπεδο σε δύο περιοχές, οι οποίες ενώ είναι από μόνες τους τέλειες, παρουσιάζουν ατέλεια στην περιοχή που εφάπτονται μεταξύ τους.

Η δημιουργία των γραμμικών ατελειών γίνεται περισσότερο κατανοητή, αν θεωρηθεί ότι το ένα μέρος ολισθαίνει σε σχέση με το άλλο, μετά από εφαρμογή κάποιας τάσης (Εικ. 3.15.) οπότε το σώμα παραμορφώνεται. Η παραμόρφωση αυτή δεν είναι ομοιόμορφη, αλλά περιορίζεται σε στενές λωρίδες, οι οποίες ονομάζονται λωρίδες ολίσθησης και οι οποίες εκτείνονται μέσα στους κρυστάλλους. Πιστεύεται ότι δημιουργούνται κατά τη δίοδο μεγάλου αριθμού ατελειών, από τις οποίες άλλες σταματούν και άλλες εμποδίζονται αμοιβαία.

Οι λωρίδες ολίσθησης είναι της τάξης των 100 ατόμων και είναι παράλληλες πρός ο-



Εικ. 3.15. Μετατόπιση επιπέδων μετά από εφαρμογή τάσης.(Κόκκορος).

---

* Εντροπία = ποσοτικό μέτρο της αταξίας. Όσο μεγαλύτερη η αταξία, τόσο μεγαλύτερη η τιμή της εντροπίας. Σύμφωνα με το δεύτερο εμπειρικό νόμο της θερμοδυναμικής, κατά τις φυσικές ή χημικές μεταβολές, η εντροπία του συνόλου – ουσίας και περιβάλλοντος – αυξάνεται.

**Ελεύθερη ενέργεια είναι το ποσό της ενέργειας, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ελεύθερο έργο.

ρισμένα επίπεδα τα οποία ονομάζονται επίπεδα ολίσθησης (slip plane).

Το κρυσταλλικό πλέγμα, μεταξύ των λωρίδων ολίσθησης, παραμορφώνεται μόνο ελαστικά, επειδή αυτές εκτείνονται μόνο σε μικρό τμήμα του συνολικού όγκου του υλικού. Το μέτρο ελαστικότητας του κρυστάλλου δεν επηρεάζεται από την πλαστική παραμόρφωση του υλικού, έστω και αν αυτή είναι μεγάλη στις περιοχές της ολίσθησης.

Η γραμμή με τις ατέλειες ονομάζεται μετατόπιση ή ρώγμωση (dislocation).

Οι γραμμικές ατέλειες ή μετατοπίσεις χωρίζονται σε:

- **Ελικοειδείς και**
- **Ακμής**

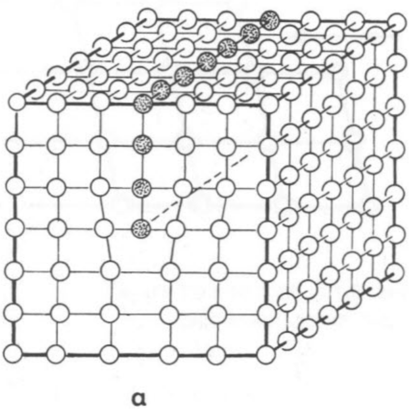
Οι ελικοειδείς μετατοπίσεις γίνονται γύρω από τη γραμμή μετατόπισης, ενώ στις μετατοπίσεις ακμής, η διεύθυνση της ολίσθησης είναι κάθετη στη γραμμή μετατόπισης.

Η ελικοειδής μετατόπιση γίνεται αντιληπτή ως εξής: Ένας τέλειος κρύσταλλος τέμνεται μέχρι τη μέση και στο σημείο αυτό γίνεται μετατόπιση των δύο τμημάτων, κατά έναν κρυσταλλογραφικό άξονα, παράλληλα πρός την επιφάνεια της τομής και στη συνέχεια τα δύο τμήματα επανασυντήκονται (Εικ. 3.16.). Ο χαρακτηρισμός ελικοειδής μετατόπιση οφείλεται στο γεγονός, ότι τα αρχικά πλεγματικά επίπεδα σχηματίζουν, γύρω από τη γραμμή μετατόπισης, ένα σπειροειδές βάθρο.

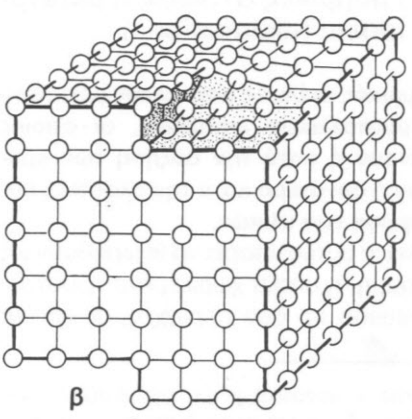
Κατά τις μετατοπίσεις ακμών, μια ολόκληρη σειρά ατόμων έχει διολισθήσει μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα (Εικ. 3.16.). Η κύρια ατέλεια εκτείνεται κατά μήκος των ορίων της γραμμής μετατόπισης, ενώ ο κρύσταλλος, πάνω και κάτω από τη γραμμή μετατόπισης, είναι τέλειος.

Οι μετατοπίσεις ακμής έχουν άμεση σχέση με την πλαστική παραμόρφωση των μετάλλων, λόγω της δημιουργίας των γραμμών και των επιπέδων ολίσθησης.

Αν ένα υλικό, με ατέλεια μετατόπισης ακμής, δεχτεί διατμητική τάση, τότε ο κρύσταλλος θα παραμορφωθεί, σε τάση μικρότερη από τη θεωρητική τιμή παραμόρφωσης του τέλειου κρυστάλλου, επειδή η μετακίνηση των ατόμων είναι ευκο-



α



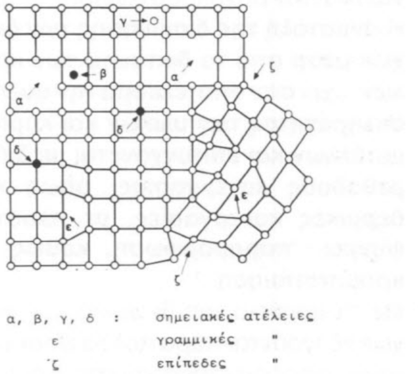
β

Εικ. 3.16. Γραμμικές ατέλειες ή μετατοπίσεις. α. Ακμής, β. Ελικοειδής (Gasser).

λότερη, λόγω της ύπαρξης του κενού.
Αν αρθεί η τάση που έχει επιβληθεί σ' έναν κρύσταλλο, είναι δυνατόν να αρθούν οι ατέλειες που δημιουργήθηκαν και ο κρύσταλλος να αποκτήσει την αρχική του μορφή. Για να γίνει αυτό, πρέπει το υλικό να θερμανθεί σε υψηλή θερμοκρασία για ορισμένο χρονικό διάστημα, οπότε τα άτομα, λόγω της αυξημένης κινητικότητας, ξεπερνούν τα εμπόδια και αποκτούν πάλι την κανονική τους διάταξη, η οποία είναι και περισσότερο ευσταθής. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ανόπτηση.
Οι ατέλειες που οφείλονται σε μετατοπίσεις, είναι οι σπουδαιότερες πλεγματικές ατέλειες, επειδή έχουν άμεση σχέση με την πλαστική παραμόρφωση των υλικών, τη μηχανική τους συμπεριφορά και την αντοχή τους.

3.4.3. Επίπεδες ατέλειες (plane defects)

Στις επίπεδες ατέλειες υπάγεται κάθε λάθος στην προβλεπόμενη από τη δομή, διαδοχή των κρυσταλλικών επιπέδων κατά μήκος μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης. Οι ατέλειες αυτές, οι οποίες μπορεί να είναι είτε εσωτερικές, είτε εξωτερικές, χαρακτηρίζονται από έλλειψη μιας στρώσης ή από την είσοδο μιας άλλης σε περιοχή που δεν πρέπει (Εικ.3.17.). Στις επίπεδες ατέλειες υπάγονται και οι δίδυμες αταξίες, κατά τις οποίες δημιουργούνται διαχωριστικές επιφάνειες, λόγω της αντιστροφής των στρώσεων.
Οι διαταραχές οι οποίες αναφέρθηκαν και κυρίως οι μετατοπίσεις είναι υπεύθυνες για την ελλάτωση της ανθεκτικότητας του κρυστάλλου, όταν αυτός δεχτεί εξωτερική δύναμη. Οι μετατοπίσεις δρούν σαν ρωγμές μέσα στον κρύσταλλο και, επειδή μετακινούνται, συσσωρεύονται σε ορισμένες περιοχές του κρυστάλλου.
Όσο οι μετατοπίσεις αυτές μετακινούνται ελεύθερα, παρατηρείται πλαστική ροή του υλικού του κρυστάλλου. Η ροή αυτή παρομοιάζεται με το γλίστρημα των τραπουλόχαρτων πάνω σε ένα τραπέζι και οδηγεί σε μεταβολή του σχήματος του κρυστάλλου (Εικ. 3.18.).
Αν, για οποιοδήποτε λόγο, η μετατόπιση αυτή εμποδιστεί, παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση τάσεων στο σημείο του εμποδίου, οπότε οι δεσμοί οι οποίοι φορτίζονται



Εικ. 3.17. Ατέλειες δομής σχηματικά. (Θεοχάρης).



Εικ. 3.18. Μεταβολή του σχήματος ενός σώματος λόγω πλαστικής ροής. (Κόκκορος).

υπέρμετρα από τις αυξημένες τάσεις σπάνε, σχηματίζοντας μικροσκοπικές ρωγμές. Η δημιουργία ρωγμών έχει ως επακόλουθο τη θραύση του υλικού, επειδή αυτές με την επίδραση των εξωτερικών δυνάμεων μεγαλώνουν. Αναφέρεται σαν παράδειγμα, ότι για ένα πλακίδιο από ατσάλι διαστάσεων 15 x 6, το οποίο έχει μια ρωγμή μέχρι τα 5 cm, η δύναμη η οποία χρειάζεται για να σπάσει είναι μόνο 180 kg (400 lib). Χωρίς τη ρωγμή η δύναμη αυτή είναι 230.000 kg (500.000 lib), ενώ φτάνει τα 4,5 εκατομμύρια kg (10^6 lib), αν πρόκειται για ιδανικό μονοκρύσταλλο.

Η αναστολή της διακίνησης των διαταραχών μέσα από το δικτυωτό των κρυστάλλων, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της σκληρότητας των υλικών και κυρίως των μετάλλων και επιτυγχάνεται με διάφορες μεθόδους κατεργασίας, όπως π.χ. με θερμικές κατεργασίες, με πλαστική εν ψυχρώ παραμόρφωση, καθώς και με κραματοποίηση.

Με τη βοήθεια της θεωρίας των διαταραχών εξηγούνται πάρα πολλά φαινόμενα, τα οποία αφορούν τους κρυστάλλους. Οι μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων, οι ηλεκτρικές και μαγνητικές τους ιδιότητες, η λειτουργία των ημιαγωγών, η διάχυση στα μέταλλα, εξηγούνται σε μεγάλο βαθμό από την ύπαρξη ή όχι διαταραχών στη δομή των κρυστάλλων.

Οι διαταραχές της κρυσταλλικής δομής των μετάλλων έχουν, για ορισμένες ιδιότητες του υλικού, μεγαλύτερη επίδραση απ' ότι η ίδια η κρυσταλλική δομή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αντοχή στον εφελκυσμό ενός μετάλλου, η οποία εξαρτάται από τις διαταραχές της κρυσταλλικής δομής ή η αντοχή στη διάβρωση, όπου τα ασθενέστερα σημεία είναι τα όρια των κόκκων και οι διαταραχές οι οποίες καταλήγουν στην επιφάνεια.

3.5. Αλλοτροπικές μορφές

Αλλοτροπία είναι το φαινόμενο, κατά το οποίο ένα χημικό στοιχείο εμφανίζεται με περισσότερες από μια μορφές, οι οποίες δεν είναι απαραίτητα κρυσταλλικές και οι οποίες έχουν διαφορετικές ιδιότητες.

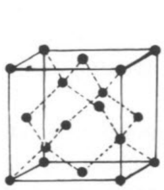
Η διαφορά αυτή οφείλεται στη διαφορετική ποσότητα της χημικής ενέργειας που εγκλείεται σε κάθε μορφή.

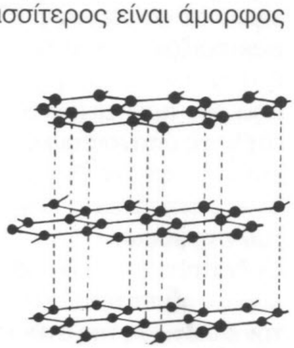
Στα κρυσταλλικά σώματα η διαφορά αυτή εκδηλώνεται με τη χαρακτηριστική διαφορετική διάταξη των ατόμων και το διαφορετικό σύστημα κρυστάλλωσης (Εικ. 3.19.).

Κατά τη θέρμανση ορισμένων μετάλλων, αλλάζει ο τύπος της κρυσταλλικής δομής. Η αλλαγή αυτή έχει σαν επακόλουθο τη μεταβολή πολλών ιδιοτήτων, ιδιαίτερα αν συνοδεύεται και από αλλαγή του είδους του ατομικού δεσμού.

Οι διάφορες κρυσταλλικές μορφές του ίδιου μετάλλου, είναι γνωστές σαν αλλοτροπικές μορφές και οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες μετάβασης από τη μια μορφή στην άλλη, θερμοκρασίες αλλοτροπικού μετασχηματισμού.

Έτσι, ο κασσίτερος σε θερμοκρασία κάτω από 16°C έχει τετραεδρική δομή διαμαντιού και δεσμό ομοιοπολικό. Στις συνθήκες αυτές ο κασσίτερος είναι άμορφος





Εικ. 3.19. Δομή του διαμαντιού(αριστερά) και του γραφίτη (δεξιά).

(φαιός κασσίτερος) και θρυμματίζεται εύκολα. Πάνω από 16°C (λευκός κασσίτερος) έχει τη μορφή β, που κρυσταλλώνεται στον ορθοκεντρωμένο τετραγωνικό τύπο δομής με μεταλλικό δεσμό, γεγονός το οποίο κάνει το μέταλλο πολύ πλαστικό.
Στο σίδηρο δεν αλλάζει το είδος του δεσμού, αλλά μόνο της κρυσταλλικής δομής. Έτσι, πάνω από τους 1400°C η δομή είναι χωροκεντρωμένη κυβική (Fe - δ), στους 910 - 1400°C έχουμε εδροκεντρωμένη κυβική δομή (Fe - γ), ενώ στη θερμοκρασία του δωματίου έχουμε πάλι δομή χωροκεντρωμένου τύπου, που για να γίνεται διάκριση, αναφέρεται σαν Fe - α.
Στις αλλοτροπικές αλλαγές, τις οποίες υφίστανται τα μέταλλα με την αλλαγή της θερμοκρασίας, βασίζονται οι θερμικές κατεργασίες των κραμάτων του σιδήρου με τον άνθρακα (χάλυβες).
Εκτός από τον Fe και τον Sn, με αλλοτροπικές μορφές εμφανίζονται και άλλα στοιχεία, όπως το τιτάνιο, το ζιρκόνιο, το πλουτώνιο, ο άνθρακας, ο φωσφόρος κ.ά.
Οι αλλοτροπικές μορφές ενός σώματος διαφέρουν τελείως ως πρός τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, σαν να επρόκειτο για διαφορετικά μέταλλα. Την ιδιότητα αυτή εκμεταλλεύομαστε, είτε για να μορφοποιήσουμε ένα μέταλλο ευκολότερα, είτε για να εξασφαλίσουμε καλύτερες μηχανικές ιδιότητες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αδάμ Α.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Παρισιάνος, Αθήνα **1973.**

Αντωνόπουλος Γ.: Εισαγωγικές αρχές μεταλλογνωσίας, Ξάνθη **1984.**

Asgar K. and Peyton F.A.: Pits on inner surface of cast gold crowns, J. Prosthet. Dent. 9: 444, **1959.**

Bush S.H., Taylor D.F. and Peyton F.A.: A comparison of the mechanical properties, chemical compositions and microstructures of dental gold wires, J. Prosthet. Dent. 1: 177, **1951.**

Craig Robert G.: Restorative dental materials, Sixth Edition, CV Mosby Company, Torondo **1980.**

Doan G.E. and Mahia E.M.: The principles of physical metallurgy, ed. 2, New York, Mc Graw - Hill Book Co, **1941.**

Eichner K.: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Bd. 1 und 2, Hüthig Verlag, Heidelberg, **1981.**

Θεοχάρης Π.: Πειραματική αντοχή των υλικών, έκδοση Ε.Μ.Π., **1979.**

Greven E.: Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung für techn. Berufe, Handwerk und Technik 7. Aufl. **1974.**

Greener E.H., Harcourt J.K. and Lautenschlager E.P.: Materials Science in Dentistry. Williams & Wilkins Co., Baltimore, **1972.**

Guy A.G.: Elements of Physical Metallurgy. Addison - Wesley Publishing Co. Inc. Reading, Mass. **1959.**

Καφούσιας Κ.Ν.: Οδοντιατρικά Υλικά. Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984.**

Knischewski/Rau.: Werkstoffkunde: Metalle, Elfte Auflage, Verlag Neuer Merkur, München, **1981.**

Κόκκορος Π.: Γενική Ορυκτολογία, Ζ έκδοση, Θεσσαλονίκη **1970.**

Κονοφάγος Κ.: Μεταλλογνωσία τόμος Ι, τα μέταλλα, έκδοση Ε.Μ.Π. **1973.**

Κονοφάγος Κ.: Μεταλλογνωσία τόμος ΙΙ, τα κράματα, έκδοση Ε.Μ.Π. **1973.**

Masing G. und Kloiber K.: Ausscheidungsvorgänge im System Kupfer - Gold - Silber, Z. Metall-

Kunde 32: 125, **1941.**

Nielsen J.P. and Tuccillo J.J.: Grain size in cast gold alloys, J. Dent. Res. 45: 964, **1966.**

O'Brien W. J. and Ryge G.: An Outline of Dental Materials. W.B. Saunders, Philadelphia, **1978.**

Παπαδημητρίου Γ.: Οι μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων με βάση τη θεωρία των διαταραχών. Σημειώσεις από τις παραδόσεις στο μάθημα «Μεταλλογνωστικά θέματα». Αθήναι **1979.**

Phillips and Skinner.: Elements of Dental Materials. W.B. Saunders Company, **1965.**

Phillips W.R.: Skinner's Science of Dental Materials. Seventh Edition. W.B. Saunders Company, Philadelphia.

Reed - Hill R.E.: Physical Metallurgy Principles, 2d ed. Van Nostrand Reinhold Co., New York, **1973.**

Röhm H.: Einführung in die Metallkunde, Bibliograph. Inst. Mannheim / Zürich, **1968.**

Schumann H.: Metallographie, VEB Verlag, Leipzig, **1967.**

Shell J.S.: Metallography of precious metals, J. Am. Dent. Assoc. 12: 794, **1925.**

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Weikart P.: Leitfaden der zahnärztlichen Werkstoffkunde. Carl Hanser, Verlag, München **1950.**

4. Θερμικές ιδιότητες

4.1. Θερμοκρασία - Θερμότητα

Τα άτομα ή τα μόρια ενός σώματος, όταν αυτό βρίσκεται στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδέν είναι ακίνητα. Αν το σώμα θερμανθεί, τότε κάθε δομικός του λίθος θα αρχίσει να κινείται γύρω από την αρχική του θέση άτακτα, με μορφή ταλάντωσης, πρός όλες τις κατευθύνσεις. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη ενέργεια που αποκτούν τα μόρια του σώματος, εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας.

Η θερμοκρασία ενός σώματος είναι ένα μέγεθος το οποίο, εκτός του ότι χαρακτηρίζει τη θερμική του κατάσταση, προσδιορίζει και την ένταση της κίνησης των ατόμων ή των μορίων του (θερμική κίνηση).

Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία ενός σώματος, τα μόρια από τα οποία αποτελείται αποκτούν μεγαλύτερη ενέργεια, με αποτέλεσμα την εντονότερη κίνησή τους.

Η κίνηση αυτή, η οποία είναι άτακτη, οφείλεται στην κινητική ενέργεια των ατόμων και είναι ενέργεια εσωτερική. Στα στερεά, εκτός από την εσωτερική κινητική ενέργεια, υπάρχει και δυναμική ενέργεια, που οφείλεται στην ταλάντωση των ατόμων.

Αν ένα σώμα είναι κρύο θα έχει μικρή θερμική ενέργεια, ενώ αν είναι ζεστό η θερμική εσωτερική του ενέργεια θα είναι μεγάλη. Αν έρθουν σε επαφή δύο σώματα με διαφορετική θερμική εσωτερική ενέργεια, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα τα σώματα αυτά θα αποκτήσουν την ίδια θερμοκρασία. Άρα, υπάρχει ροή της ενέργειας από το ένα σώμα στο άλλο. Η ενέργεια αυτή, η οποία «ρέει» από το θερμό σώμα πρός το ψυχρό, ονομάζεται θερμότητα.

Άρα, θερμότητα ονομάζεται η ενέργεια που προσφέρεται ή αποβάλλεται από ένα σώμα λόγω διαφοράς θερμοκρασίας.

Η θερμότητα έχει έννοια, μόνον εφόσον διαρκεί η ροή της ενέργειας. Όταν η ροή αυτή σταματήσει, δεν θα πρέπει να μιλάμε για θερμότητα που περιέχεται σε ένα σώμα, αλλά για θερμοκρασία.

Η θερμότητα, λοιπόν, είναι η ενέργεια των ατόμων η οποία προέρχεται από την κίνησή τους, ενώ θερμοκρασία είναι η εσωτερική ενέργεια ενός σώματος.

4.2. Θερμική αγωγιμότητα

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η θερμότητα είναι ενέργεια η οποία μεταφέρεται από ένα σώμα σε άλλο, εξαιτίας της διαφοράς θερμοκρασίας που υπάρχει μεταξύ τους. Η μεταφορά αυτή, η οποία οφείλεται στη θερμική κίνηση των μορίων ή των ατόμων του σώματος από τα θερμότερα πρός τα ψυχρότερα σημεία και δεν είναι τίποτε άλλο από τη μεταφορά κινητικής ενέργειας των μορίων μέσα από την ύλη του σώματος, ονομάζεται θερμική διάδοση ή θερμική αγωγιμότητα (thermal conductivity).

Η θερμική αγωγιμότητα ενός σώματος εξαρτάται από το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, ο οποίος εκφράζει την ποσότητα της θερμότητας που διέρχεται σε 1 sec από επιφάνεια 1cm^2, που έχει πάχος 1cm, πρός μια άλλη όμοια επιφάνεια, όταν μεταξύ των δύο επιφανειών υπάρχει διαφορά θερμοκρασίας 1°C.

Στα στερεά σώματα, η διάδοση της θερμότητας γίνεται από την παλμική κίνηση των ατόμων ή των μορίων. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο η ταλάντωση των μορίων ή των ατόμων παρουσιάζει μεγαλύτερο εύρος. Στα θερμά σημεία τα παλλόμενα μόρια ασκούν δύναμη στα γειτονικά τους, τους μεταδίδουν ένα μέρος της ενέργειάς τους, οπότε αυτά πάλλονται με μεγαλύτερο εύρος. Η ταλάντωση αυτή μεταδίδεται σε άλλα γειτονικά μόρια κ.ο.κ.

Τα μέταλλα έχουν τη μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από όλα τα στερεά σώματα, γιατί στη διάδοση της θερμότητας βοηθούν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία καθορίζουν και την ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων. Έτσι, μέταλλα με μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα όπως ο άργυρος, ο χαλκός κ.λπ. έχουν και μεγάλη θερμική αγωγιμότητα.

Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας διαφόρων υλικών δίνεται στον πίνακα. 4.1.

Η γνώση της θερμικής αγωγιμότητας των υλικών που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική είναι απαραίτητη, γιατί έτσι μπορούν να αποφευχθούν βλάβες των ιστών του στόματος. Η τοποθέτηση π.χ. ουδέτερου στρώματος κονίας πρίν από την τελική έμφραξη με αμάλγαμα, εκτός των άλλων εμποδίζει τη μετάδοση των θερμικών ερεθισμάτων στον πολφό.

Δεδομένου ότι η θερμότητα που διαδίδεται μέσα στο στόμα υφίσταται αυξομειώσεις, με την κατανάλωση καυτών ή παγωμένων τροφών και ποτών, η θερμική διάχυση ενός υλικού οδοντικής αποκατάστασης, ενδεχομένως να είναι πιο σημαντική από τη θερμική του αγωγιμότητα.

Πίνακας 4.1. Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας διαφόρων υλικών σε Mcal/sec/cm^2.

Άργυρος	92.000	Πορσελάνη αστρίου	2,39
Χαλκός	92.000	Αδαμαντίνη	2,23
Χρυσός	700	Γυαλί	2,0
Πλατίνα	166	Νερό	1,5
Σίδηρος	120	Κονία ZnOE	1,4
Χάλυβας	100	Οδοντίνη	1,36
Μόλυβδος	80	Κονία(ενισχυσμένη) ZnOE	1,13
Υδράργυρος	20	Υδροξείδιο του ασβεστίου	1,11
Αμάλγαμα	55	Ακρυλική ρητίνη για οδοντοστοιχίες	0,5-0,37
Σύνθετες ρητίνες	3,97-2,61	Αμίαντος	0,4
Κονία φωσφορικού ψευδαργύρου για ουδέτερο στρώμα	3,1	Υαλοβάμβακας	0,1
Κονία φωσφορικού ψευδαργύρου για συγκόλληση	2,5		

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4.2. η οδοντίνη και η αδαμαντίνη είναι αποτελεσματικοί θερμομονωτές. Η θερμική τους διάχυση και η θερμική τους αγωγιμότητα, συναγωνίζεται τις αντίστοιχες τιμές που δίνονται για το τούβλο και το νερό, σε αντίθεση με τις σαφώς υψηλότερες τιμές που δίνονται για τα μέταλλα.
Παρ' όλα αυτά, η οδοντική ουσία θα πρέπει να έχει αρκετό πάχος, για να λειτουργεί αποτελεσματικά σαν μονωτής, πράγμα που ισχύει για οποιονδήποτε θερμομονωτή.
Όταν το στρώμα της οδοντίνης είναι πολύ λεπτό, τότε, για να έχουμε αποτελεσματική μόνωση, πρέπει να προστεθεί ένα επιπλέον στρώμα μονωτικής κονίας.
Η ικανότητα ενός υλικού να παρεμποδίζει τη διάδοση της θερμότητας είναι ευθέως ανάλογη πρός το πάχος του υλικού και αντιστρόφως ανάλογη προς την τετραγωνική ρίζα της θερμικής αγωγιμότητας. Έτσι, το πάχος της οδοντίνης και της υπερκείμενης κονίας είναι το ίδιο, αν όχι περισσότερο σημαντικό, από τις θερμικές ιδιότητες των υλικών.
Γενικά, η θερμική αγωγιμότητα των ιστών του στόματος είναι χαμηλή. Αυτό βοηθάει στο να αποτρέπονται τα θερμικά σοκ και, κατά συνέπεια, ο πόνος κατά τη λήψη παγωμένων ή θερμών τροφών. Συχνά, η ευαισθησία στο κρύο ή το ζεστό, μπορεί να υποδηλώνει μια αφύσικη ή παθολογική κατάσταση των ιστών.
Εν τούτοις, η ύπαρξη στοματικών αποκαταστάσεων οποιουδήποτε τύπου, αλλάζει την κατάσταση σε ότι αφορά την θερμική αγωγιμότητα. Οι περισσότερες απ' αυτές είναι μεταλλικές και καθώς τα μέταλλα, λόγω της παρουσίας ελεύθερων ηλεκτρονίων, είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας, τα υλικά αυτά θέτουν σε κίνδυνο τον πολφό από την μεγάλη ένταση των θερμικών μεταβολών. Αυτός είναι ο λόγος, για τον οποίο πρέπει να παρεμβάλλεται κάποιο θερμομονωτικό υλικό μεταξύ της στοματικής αποκατάστασης και των οδοντικών ιστών.
Για όλ' αυτά, είναι προτιμότερο τα επανορ-

Πίνακας 4.2. Θερμικές ιδιότητες αδαμαντίνης και οδοντίνης συγκριτικά με συνηθισμένους αγωγούς και μονωτές.

	Πυκνότητα ($g \cdot cm^{-3}$)	Ειδική θερμότητα ($cal \cdot g^{-1} \cdot {}^oC^{-1}$)	Θερμική αγωγιμότητα ($cal \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1} \cdot {}^oC^{-1}$)	Θερμική διάχυση ($cm^2 \cdot sec^{-1}$)
Αδαμαντίνη *	2.9	0.18	0.0022	0.0042
Οδοντίνη*	2.1	0.28	0.0015	0.0026
Άργυρος**	10.5	0.056	0.98	1.67
Χαλκός**	8.96	0.092	0.94	1.14
Τούβλο**	2.5	0.2	0.003	0.006
Νερό (20°C)**	1.0	1.0	0.0014	0.0014

*Braden, M.: Heat conduction in normal human teeth. Arch. Oral Biol. 9: 479 - 486, 1964.

** Phillips, R.: Skinner's Science of Dental Materials, 1973.

θωτικά υλικά να έχουν χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

Αντίθετα, οι συνθετικές ρητίνες από τις οποίες κατασκευάζονται, κατά κανόνα, οι βασικές πλάκες των οδοντοστοιχιών, είναι κακοί αγωγοί της θερμότητας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την παρεμπόδιση απαγωγής της θερμότητας, ιδιαίτερα στη βασική πλάκα της άνω οδοντοστοιχίας, η οποία καλύπτει μια μεγάλη επιφάνεια βλεννογόνου. Μια τέτοια κατάσταση δε συμβάλλει στην καλή υγεία των ιστών και επιπλέον κάνει τον ασθενή να χάνει την αίσθηση του κρύου και του ζεστού, όταν τρώει ή πίνει. Απ' αυτή την άποψη, μια μεταλλική βασική πλάκα θα ήταν πιο άνετη και ευχάριστη.

4.3. Ειδική θερμότητα

Είναι γνωστόν, ότι αν ένα σώμα θερμανθεί η θερμοκρασία του αυξάνεται. Αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας, έχει βρεθεί ότι είναι ανάλογη με την προσφερόμενη θερμότητα. Η θερμότητα, η οποία χρειάζεται για να αυξηθεί η θερμοκρασία ενός σώματος, είναι ανάλογη με τη μάζα του, εξαρτάται από τη φύση του σώματος και εκφράζεται από τον τύπο:

$$dQ = c \cdot m \cdot dg$$

όπου: dQ = η προσφερόμενη θερμότητα,
m = η μάζα του υλικού
dg = η αύξηση της θερμοκρασίας και
c = σταθερός αριθμός, ο οποίος εξαρτάται από το υλικό του σώματος και ονομάζεται ειδική θερμότητα (specific heat).

Ειδική θερμότητα c ενός υλικού ονομάζεται η ποσότητα της θερμότητας, η οποία απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία ενός υλικού βάρους 1g κατά 1°C.

Η ειδική θερμότητα εξαρτάται από τη φυσική κατάσταση του κάθε σώματος και γενικά είναι μεγαλύτερη για την υγρή και μικρότερη για τη στερεή κατάσταση.

Η θερμοκρασία και η πίεση επηρεάζουν την ειδική θερμότητα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση και της ειδικής θερμότητας, που γίνεται περισσότερο έκδηλη στα υγρά, απ' ό,τι στα στερεά. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, η ελάττωση της ειδικής θερμότητας είναι πολύ γρήγορη και λίγο πρίν από τη θερμοκρασία του απόλυτου μηδέν μηδενίζεται.

Όλα τα στερεά και υγρά σώματα, εκτός από το νερό, έχουν ειδική θερμότητα μικρότερη από τη μονάδα.

Η αύξηση της πίεσης που ασκείται σε ένα σώμα, έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της ειδικής θερμότητας.

Το γινόμενο της μάζας ενός σώματος επί την ειδική θερμότητά του, δίνει τη θερμοχωρητικότητα (heat capacity) του σώματος και φανερώνει την ποσότητα της θερμότητας που χρειάζεται, για να ανέβει η θερμοκρασία του σώματος κατά 1°C.

Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί, ότι η θερμοχωρητικότητα αναφέρεται σε δεδομένο σώμα, ενώ η ειδική θερμότητα περιγράφει ιδιότητα ενός υλικού.

Αν ένα σώμα αποτελείται από διαφορετικές ουσίες, τότε η θερμοχωρητικότητά του είναι άθροισμα των γινομένων των μαζών των ουσιών αυτών, επί τις αντίστοιχες ειδικές θερμότητες.

Τελειώνοντας, θα πρέπει να αναφερθεί ακόμη ότι κάθε αλλοτροπική μορφή ενός στοιχείου έχει διαφορετική θερμοχωρητικότητα. Για παράδειγμα αναφέρεται ο γραφίτης με c = 0.202 και το διαμάντι με c = 0,417 Cal $\cdot$ $g^{-1} \cdot {}^{o}C^{-1}$.

Στον πίνακα 4.3. φαίνονται οι τιμές ειδικής θερμότητας διαφόρων υλικών.

Πίνακας 4.3. Τιμές ειδικής θερμότητας διαφόρων υλικών.

	$cal \cdot g^{-1} \cdot {}^oC^{-1}$
Νερό	1,00
Κονία ZnOE ενισχυμένη	0,17
Γυαλί	0,16
Αλουμίνιο	0,21
Οξυφωσφορική κονία	0,12
Υδράργυρος	0,03
Χρυσός	0,03
Πλατίνα	0,03
Συνθετική ρητίνη	0,19
Αδαμαντίνη	0,18
Πορσελάνη	0,26
Οδοντίνη	0,28
Ακρυλικό	0,35
Άργυρος	0,05
Χαλκός	0,09

4.4. Συντελεστής θερμικής διαστολής

Οι γραμμικές διαστάσεις όλων σχεδόν των στερεών σωμάτων αλλάζουν, με τις αλλαγές της θερμοκρασίας. Στα περισσότερα, η αλλαγή αυτή εκδηλώνεται ως αύξηση του μήκους τους (επιμήκυνση). Η αύξηση αυτή είναι ανάλογη της θερμοκρασίας και εξαρτάται από το μήκος του υλικού και από ένα συντελεστή, σύμφωνα με τον τύπο:

Επιμήκυνση = $\lambda . l_o . \Delta\Theta$,

όπου $\Delta\Theta$ = η αύξηση της θερμοκρασίας,

l_o = το αρχικό μήκος και

λ = ο θερμικός συντελεστής γραμμικής διαστολής (linear thermal coefficient of expansion).

Ο συντελεστής αυτός εξαρτάται από το υλικό και ελαττώνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας, για να μηδενιστεί στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδέν. Αν και ο συντελεστής διαστολής είναι υλική σταθερά, εν τούτοις υφίσταται αλλαγές σε ευρύ πεδίο θερμοκρασιών. Σαν παράδειγμα αναφέρεται ο συντελεστής ενός κεριού που έχει μέση τιμή $300 x 10^{-6}$ / °C, μέχρι τους 40°C και μπορεί να φτάσει σε $500 x 10^{-6}$ / °C από τους 40°C έως τους 50°C.

Σαν θερμικός συντελεστής γραμμικής διαστολής, ορίζεται η μεταβολή την οποία υφίσταται η μονάδα μήκους ενός υλικού, όταν η θερμοκρασία του μεταβληθεί κατά 1°C.

Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά τη διαστολή είναι πολύ μεγάλες και είναι ίσες μ' αυτές που προκαλούν την επιμήκυνση με μηχανικό τρόπο. Έτσι, μια ράβδος σιδήρου που σε θερμοκρασία 0°C έχει μήκος 100 cm, όταν θερμανθεί στους 100°C επιμηκύνεται κατά 1,2 mm. Για να επιτευχθεί η ίδια επιμήκυνση με εφαρμογή εφελκυστικών δυνάμεων, χωρίς να αυξηθεί η θερμοκρασία, πρέπει να εφαρμοστεί δύναμη 2.500 Kg.

Αν θερμανθούν δύο καλά συγκολλημένα διαφορετικά σώματα, τότε θα παρατηρηθεί παραμόρφωση ή αποκόλλησή τους, εξαιτίας των διαφορετικών συντελεστών γραμμικής διαστολής τους. Το φαινόμενο αυτό, πολλές φορές, είναι η αιτία θραύσης της πορσελάνης, η οποία έχει τοποθετηθεί σε μεταλλικό σκελετό.

Ορισμένα υλικά, όπως το καουτσούκ, συστέλλονται κατά τη θέρμανσή τους. Αυτό δεν οφείλεται στην ελάττωση των αποστάσεων μεταξύ των μορίων του υλικού, αλλά στην αλλαγή σχήματος του μορίου του.

Ο θερμικός συντελεστής γραμμικής διαστολής διαφόρων υλικών φαίνεται στον πίνακα 4.4.

Σαν παράδειγμα της σημασίας που έχει αυτή η ιδιότητα στην οδοντιατρική, αναφέρεται η περίπτωση, κατά την οποία μια

Πίνακας 4.4. Τιμές θερμικού συντελεστή γραμμικής διαστολής διαφόρων υλικών.

Υλικό	Συντελεστής θερμ. διαστολής $10^{-6} \cdot {}^{o}C^{-1}$	Θερμοκρασιακό διάστημα ^{o}C
Αμάλγαμα	21,1 - 28	20 - 50
Κονία ZnOE	35	25 - 60
Ακρυλική ρητίνη για οδοντοστοιχίες	76 - 81	5 - 37
Γουταπέρκα	54,9	23 - 38
Πολυσουλφίδια	140	22 - 37
Σιλικόνες	210	22 - 37
Σύνθετες ρητίνες	35,3 - 60,4	24 - 88
Κερί χύτευσης σκληρό	320	22 - 37
μέτριο	260	22 - 37
Δόντι μύλη	11,4	20 - 50
Ρίζα	8,3	20 - 50
Υδράργυρος	60,6	20 - 50
Χρυσός	14,4	20 - 50
Άργυρος	19,2	20 - 50
Χαλκός	16,8	20 - 50
Πλατίνα	8,99	20 - 50
Πορσελάνη	12,2 - 14,7	100 - 615
Κράματα μεταλλοκεραμικής		
Au-Pd	13,9 - 14,4	
Au-Pt	14,1 - 15,5	
Au-Pd-Ag	14,4 - 15,3	500 - 600
Pd-Ag	14,9 - 16	
Ni-Cr	14 - 15,4	
Co-Cr	14,9 - 15,2	
Χαλαζίας	5×10^{-7}	
Γυαλί	2×10^{-4}	

εργασία πάνω σε ένα δόντι είναι δυνατόν, με μια θερμοκρασιακή μεταβολή, να διασταλεί ή να συσταλεί περισσότερο απ' ότι το δόντι, με ευνόητα αποτελέσματα. Σαν συγκεκριμένο παράδειγμα αναφέρεται μια αποκατάσταση από ακρυλική ρητίνη, η οποία, σύμφωνα με τις τιμές του πίνακα 4.4., θα μεταβληθεί σε διαστάσεις κατά 7 φορές περισσότερο, σε σχέση με τους οδοντικούς ιστούς, για κάθε βαθμό αλλαγής της θερμοκρασίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αδάμ Αριστοτέλης.: Οδοντιατρικά υλικά. Γ. Παρισιάνος, Αθήνα **1973.**

Brown WS, Pewey WA and Jacobs M.R. Thermal properties of teeth J.Dent. Res. 49: 752, **1970.**

Civjan S, Barone J.J, Reinke P.E. and Selting WJ: Thermal properties of nonmetallic restorative materials J.Dent. Res. 51: 1030, **1972.**

Craig R.: Restorative dental materials. Sixth edition, C.V. Mosby Company, London **1980.**

Eichner K.: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Band 1. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg **1981.**

Καφούσιας Κ. Ν.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984.**

Lisanti V.F. and Zander M.A.: Thermal conductivity of dentin J. Dent. Res. 29: 493, **1950.**

Phillips R.W., Reinking RM, Phillips L.J.: Thermal conductivity of dental cement. J.Dent. Res. 33:511, **1954.**

Powers J.M., Hosteller R.W. and Dennison JB: Thermal expansion of composite resins and sealants J.Dent.Res. 58: 584, **1979.**

Soeydkof BC and Okum J.H. Thermal conductivity measurements of dental tissues with the aid of thermistors J.A.D.A. 57: 23 **1958.**

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

5. Μηχανική συμπεριφορά των υλικών

Ο προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων ενός υλικού δίνει ένα μέτρο της αντίστασης, την οποία προβάλλει το υλικό αυτό, κάτω από την επίδραση μιας εξωτερικής δύναμης. Για την επιλογή του κατάλληλου υλικού, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τις μηχανικές του ιδιότητες. Μια από τις πιο βασικές ιδιότητες είναι η αντοχή (strength) του υλικού, δηλαδή η ικανότητά του να αντιστέκεται στα εξωτερικά φορτία χωρίς να οδηγείται σε θραύση.

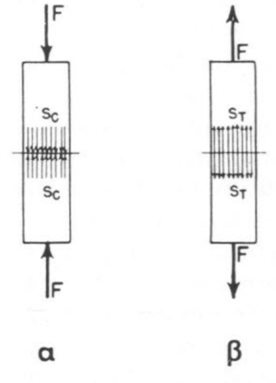
5.1. Τύποι εξωτερικών δυνάμεων

Οι εξωτερικές δυνάμεις, που δρούν σ' ένα σώμα, διακρίνονται σε καθολικές (body forces) και σε επιφανειακές (surface forces). Οι καθολικές δυνάμεις αναπτύσσονται σ' όλο τον όγκο του σώματος και εφαρμόζονται σε κάθε σωματίδιο ξεχωριστά. Οι επιφανειακές δυνάμεις εφαρμόζονται σε τμήματα της επιφάνειας του σώματος και προκαλούνται κατά την άμεση επαφή των σωμάτων.
Οι καθολικές δυνάμεις, μπορεί να εκφραστούν είτε ως δύναμη ανά μονάδα όγκου (δυνάμεις χώρου), είτε ως δύναμη ανά μονάδα μάζας (μαζικές δυνάμεις). Παραδείγματα καθολικών δυνάμεων είναι οι δυνάμεις βαρύτητας, οι ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις και γενικά οι δυνάμεις πεδίου.
Οι επιφανειακές δυνάμεις διακρίνονται σε κατανεμημένες (distributed forces) και σε συγκεντρωμένες (concertrated forces). Οι κατανεμημένες δυνάμεις ή φορτία μπορεί να αναπτύσσονται πάνω σε μια επιφάνεια ή κατά μήκος μιας γραμμής. Αντίθετα, οι συγκεντρωμένες δυνάμεις θεωρούνται ότι αναπτύσσονται σε πολύ μικρή επιφάνεια, που τείνει σε σημείο.
Η κατανομή των δυνάμεων μπορεί να είναι ομοιόμορφη ή ανομοιόμορφη. Στην ομοιόμορφη κατανομή, η ένταση (η δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας ή ανά μονάδα μήκους) είναι σταθερή, ενώ στην ανομοιόμορφη, η ένταση δεν είναι σταθερή.
Οι εξωτερικές δυνάμεις ή φορτία διακρίνονται, ανάλογα με τον τρόπο επιβολής τους, σε στατικά και δυναμικά φορτία. Ένα εξωτερικό φορτίο ονομάζεται στατικό, αν αυξάνεται με αργό ρυθμό από το μηδέν μέχρι μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια διατηρεί σταθερή ή μεταβάλλει ελάχιστα τη μέγιστη αυτή τιμή. Αντίθετα, αν ο χρόνος επιβολής του φορτίου είναι πολύ μικρός, τότε αυτό είναι δυναμικό ή κρουστικό φορτίο. Στην κατηγορία των δυναμικών φορτίων ανήκουν και τα φορτία που μεταβάλλονται περιοδικά με το χρόνο.
Τα διάφορα υλικά αντιδρούν διαφορετικά στους δύο αυτούς τύπους εξωτερικών φορτίων.
Όταν σ' ένα σώμα επιδράσει μια εξωτερική δύναμη, δημιουργείται μέσα στη μάζα του μια ανάλογη αντίδραση, η οποία

καλείται τάση. Η τάση αυτή προκαλεί μια αντίστοιχη παραμόρφωση του σώματος, η οποία οφείλεται στη διαταραχή των μεσοατομικών ή μεσομοριακών αποστάσεων των ατόμων ή μορίων από τα οποία συνίσταται το υλικό.

Η τάση έχει διαστάσεις δύναμης ανά μονάδα επιφάνειας και μετριέται συνήθως σε Newtons/m^2 (Pascal) ή τα πολλαπλάσιά του όπου :

1 Pa = 1 N/m^2
1KPa = 10^3 N/m^2
1MPa = 10^6 N/m^2
1GPa = 10^9 N/m^2



Εικ. 5.1. (α) Θλιπτικές δυνάμεις (Sc). (β) Δυνάμεις εφελκυσμού (S_T) (Mahler and Terkla).

Τάση, λοιπόν, είναι η εσωτερική αντίδραση της μάζας ενός σώματος απέναντι σε μια εξωτερική δύναμη, που δρά πάνω σ' αυτό.

Οι δυνάμεις που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την οδοντιατρική είναι οι ακόλουθες :

1. Θλιπτικές δυνάμεις
2. Δυνάμεις εφελκυσμού
3. Δυνάμεις διάτμησης
4. Δυνάμεις λυγισμού

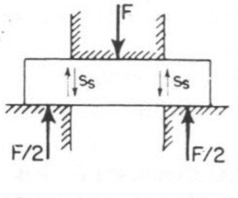
(Εικ. 5.1., 5.2., 5.3., 5.4.).

Οι μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται :

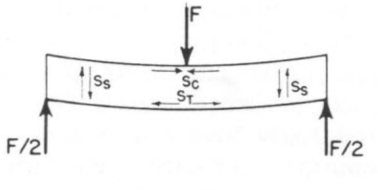
Ο βαθμός καθαρότητας, η δομή, η θερμοκρασία, το σχήμα και η επίδραση χημικών και φυσικών παραγόντων στην καταπόνηση.

Οι τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων προσδιορίζονται σε επακριβώς καθορισμένα δοκίμια, σύμφωνα με καθιερωμένες προδιαγραφές (DIN = Γερμανικό Ινστιτούτο Τυποποίησης, ISO = Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης, FDI = Διεθνής Οδοντιατρική Ομοσπονδία, ADA = Αμερικάνικη Οδοντιατρική Ομοσπονδία), ώστε να είναι συγκρίσιμες μεταξύ τους (Εικ. 5.5.).

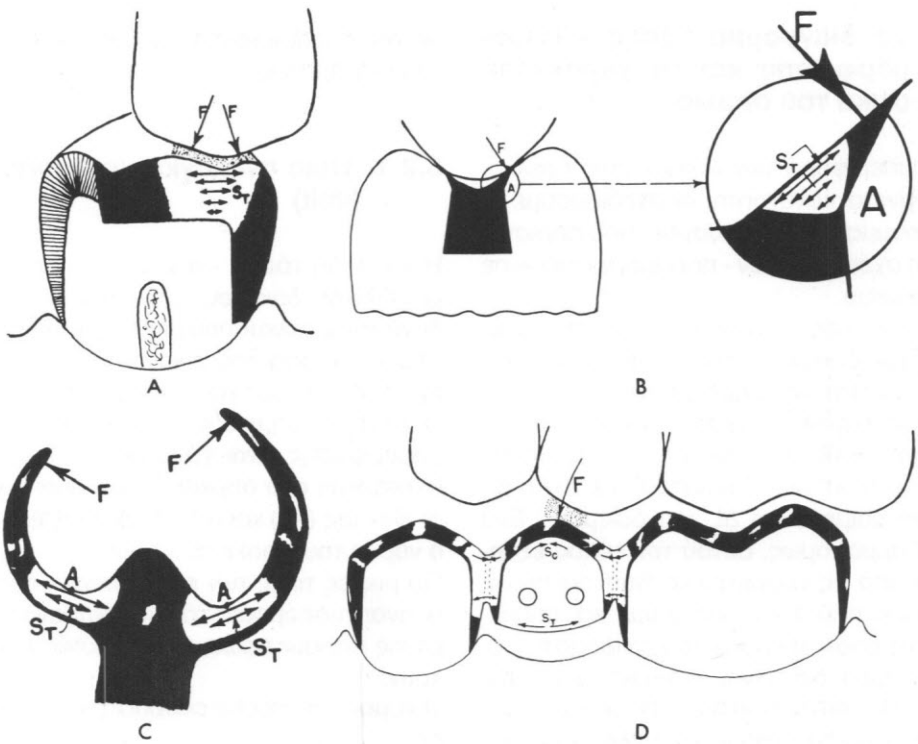
Εδώ πρέπει να σημειωθεί, πως οι έλεγχοι που γίνονται σε τυποποιημένα δοκίμια, δεν παίρνουν υπ' όψη τους την επίδραση του πραγματικού σχήματος της κατασκευής, γι' αυτό και οι τιμές των διαφόρων δοκιμών



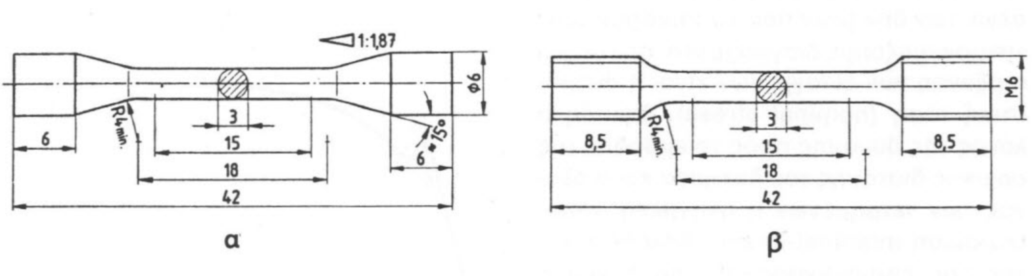
Εικ. 5.2. Δυνάμεις διάτμησης (Ss) (Mahler and Terkla).



Εικ. 5.3. Δυνάμεις λυγισμού (Mahler and Terkla).



Εικ. 5.4. A. Τάση εφελκυσμού στον ισθμό μιας σύνθετης έμφραξης αμαλγάματος. B. Τάση εφελκυσμού στην επιφάνεια σύγκλεισης μιας σύνθετης έμφραξης αμαλγάματος. C. Τάση εφελκυσμού στην περιοχή ενός αγκίστρου. D. Τάσεις εφελκυσμού και θλιπτικές σε μια συγκολλημένη γέφυρα (Mahler and Terkla).



Εικ. 5.5. (α) Δοκίμιο με κωνικά άκρα (DIN 50125), (β) Δοκίμιο με άκρα κοχλιοειδή (DIN 50125).

μας οδηγούν σε συμπεράσματα περιορισμένης μόνον αξίας, τα οποία όμως επιτρέπουν τη συγκριτική αξιολόγηση των κατασκευών και δίνουν ένα μέτρο για την αναμενόμενη αντοχή τους στις δυνάμεις της μάσησης.

5.2. Το διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης και τα χαρακτηριστικά του σημεία

Η συμπεριφορά των υλικών στον εφελκυσμό γίνεται κατανοητή, αν σχεδιάσουμε το διάγραμμα του εφελκυσμού, που παριστάνει τη σχέση τάσεων - παραμορφώσεων σε εφελκυσμό.

Η δοκιμή εφελκυσμού αποτελεί τη σπουδαιότερη δοκιμή για τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των μετάλλων.

Οι συνηθισμένες μηχανές εφελκυσμού δίνουν απ' ευθείας το διάγραμμα μεταβολής της εφελκυστικής δύναμης P, με την αντίστοιχη επιμήκυνση ΔL του δοκιμίου. Ένα διάγραμμα, όμως, αυτού του τύπου εξαρτάται από τις γεωμετρικές διαστάσεις του δοκιμίου που χρησιμοποιούμε και επομένως τα αποτελέσματα των πειραμάτων εφελκυσμού δεν είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο μήκος έχει το δοκίμιο που ελέγχουμε σε εφελκυσμό, τόσο μεγαλύτερες είναι οι επιμηκύνσεις που μετράμε για την ίδια τιμή της δύναμης που επιβάλλουμε.

Για να είναι τα διαγράμματα εφελκυσμού ανεξάρτητα των γεωμετρικών διαστάσεων των δοκιμίων που χρησιμοποιούμε, κατασκευάζουμε διαγράμματα, στα οποία ο άξονας των τεταγμένων είναι η ονομαστική τάση (nominal stress), δηλαδή ο λόγος της δύναμης πρός το εμβαδόν της αρχικής διατομής του δοκιμίου και ο άξονας των τετμημένων η ανηγμένη παραμόρφωση (nominal strain), δηλαδή ο λόγος της επιμήκυνσης ΔL του δοκιμίου πρός το αρχικό του μήκος L_o.

Με τον τρόπο αυτό, τα σημεία του διαγράμματος εφελκυσμού χαρακτηρίζουν τη μηχανική κατάσταση του δοκιμίου σε κάθε χρονική στιγμή και το συνολικό διάγραμμα μας δείχνει τη σχέση που συνδέει την τάση με την παραμόρφωση σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.

5.2.1. Όριο αναλογίας (proportional limit)

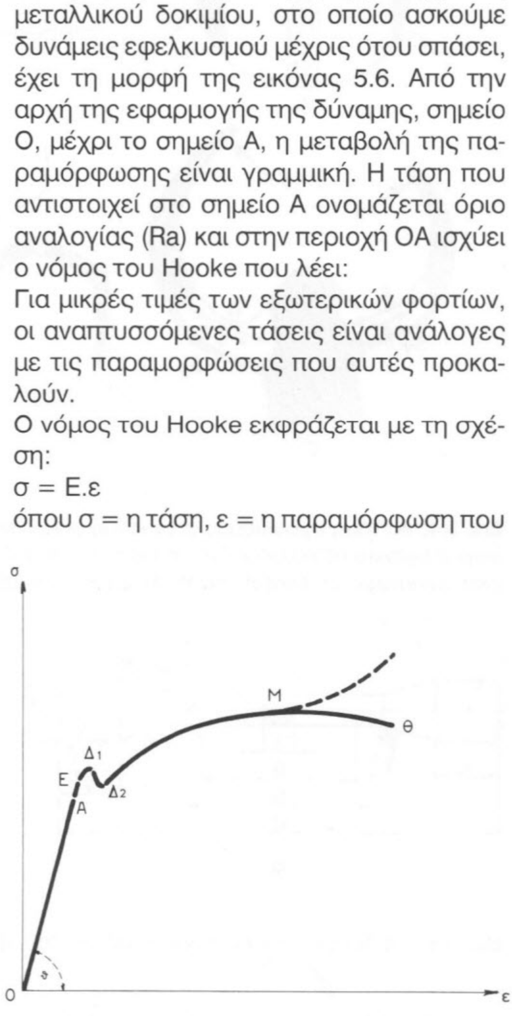
Η καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης ενός μεταλλικού δοκιμίου, στο οποίο ασκούμε δυνάμεις εφελκυσμού μέχρις ότου σπάσει, έχει τη μορφή της εικόνας 5.6. Από την αρχή της εφαρμογής της δύναμης, σημείο Ο, μέχρι το σημείο Α, η μεταβολή της παραμόρφωσης είναι γραμμική. Η τάση που αντιστοιχεί στο σημείο Α ονομάζεται όριο αναλογίας (Ra) και στην περιοχή ΟΑ ισχύει ο νόμος του Hooke που λέει:

Για μικρές τιμές των εξωτερικών φορτίων, οι αναπτυσσόμενες τάσεις είναι ανάλογες με τις παραμορφώσεις που αυτές προκαλούν.

Ο νόμος του Hooke εκφράζεται με τη σχέση:

$\sigma = E.\varepsilon$

όπου σ = η τάση, ε = η παραμόρφωση που



Εικ. 5.6. Τυπικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης.

προκλήθηκε από την τάση σ και Ε = είναι συντελεστής που ονομάζεται μέτρο ελαστικότητας (modulus of elasticity) ή μέτρο του Young (Young' s modulus).

5.2.2. Όριο ελαστικότητας (elastic limit)

Αν εξακολουθήσουμε τη φόρτιση πέρα από το σημείο Α (όριο αναλογίας), θα παρατηρήσουμε ότι ενώ η σχέση τάσης - παραμόρφωσης παύει να είναι γραμμική, το υλικό εξακολουθεί, μέχρις ενός σημείου, να συμπεριφέρεται ελαστικά, δηλαδή όταν το αποφορτίσουμε επανέρχεται στις αρχικές του διαστάσεις, χωρίς να εμφανίσει κάποια μόνιμη παραμόρφωση.

Η περιοχή ΑΕ (Εικ. 5.6.) χαρακτηρίζεται ως περιοχή μη γραμμικής ελαστικής συμπεριφοράς, σε αντίθεση με την περιοχή ΟΑ που είναι περιοχή γραμμικής ελαστικής συμπεριφοράς.

Η τάση που αντιστοιχεί στο σημείο Ε, μέχρι το οποίο το υλικό εξακολουθεί να συμπεριφέρεται ελαστικά, ονομάζεται όριο ελαστικότητας του υλικού και είναι η μεγαλύτερη τάση που μπορεί να δεχτεί ένα υλικό, χωρίς να υποστεί μόνιμη παραμόρφωση.

Για ορισμένα υλικά, όπως π.χ. για τους χάλυβες χαμηλής και μέσης περιεκτικότητας σε άνθρακα, το όριο αναλογίας συμπίπτει με το όριο ελαστικότητας. Γενικά, όμως, τα δύο αυτά όρια δε συμπίπτουν.

Για να είναι η μέτρηση του ορίου ελαστικότητας (Re) ανεξάρτητη από την ευαισθησία του οργάνου που χρησιμοποιούμε, ορίζουμε σαν τέτοιο την τάση που προκαλεί μόνιμη παραμόρφωση ίση πρός 0,01%, ή κατ' άλλους ίση πρός 0,03%.

Η παραμόρφωση αυτή σημειώνεται σαν δείκτης. Π.χ. $Re_{0,03}$ = 32 Kp/mm^2 σημαίνει, ότι μια τάση 32 Kp/mm^2 προκαλεί μόνιμη παραμόρφωση 0,03% του ωφέλιμου μήκους του δοκιμίου.

5.2.3. Μέτρο ελαστικότητας (Modulus of elasticity)

Το μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο του Young (Ε), εκφράζει την αντίσταση των διαφόρων υλικών μέσα στην ελαστική περιοχή.

Το μέτρο ελαστικότητας μετριέται με την κλίση του τμήματος ΟΑ της εικόνας 5.6. και ορίζεται σαν ο λόγος της τάσης πρός την παραμόρφωση, όταν η τάση βρίσκεται κάτω από το όριο αναλογίας του υλικού:

$$E = \sigma/\varepsilon$$

Η τιμή του μέτρου ελαστικότητας δίνεται συνήθως σε MN/m^2 ή lb/in^2.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, όταν έχουμε υψηλό μέτρο ελαστικότητας, έχουμε και μεγάλη αντίσταση του υλικού πρός ελαστική παραμόρφωση (δυσκαμψία).

Η ελαστική συμπεριφορά αποτελεί μια βασική ιδιότητα των υλικών. Υπεύθυνες για την ιδιότητα της ελαστικότητας, είναι οι μεσοατομικές ή μεσομοριακές δυνάμεις του υλικού. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερες είναι οι δυνάμεις έλξης, τόσο υψηλότερη είναι η τιμή του μέτρου ελαστικότητας και όσο ασθενέστερες οι δυνάμεις έλξης, τόσο χαμηλότερη η τιμή του μέτρου ελαστικότητας.

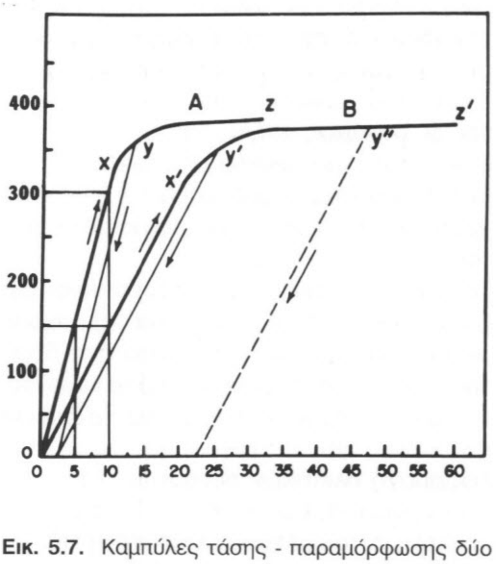
Το ότι η ελαστική συμπεριφορά είναι μια βασική ιδιότητα του υλικού και έχει σχέση με τις δυνάμεις συνοχής μέσα στη δομή του υλικού, γίνεται φανερό από το γεγονός, ότι το μέτρο ελαστικότητας είναι το ίδιο για ένα υλικό, είτε αυτό μετρηθεί μετά από εφαρμογή θλιπτικών δυνάμεων, είτε μετά από εφαρμογή εφελκυστικών δυνάμεων.

Η ιδιότητα του μέτρου ελαστικότητας, γενικά, δεν επηρεάζεται από θερμικές ή

μηχανικές κατεργασίες, στις οποίες υποβάλλεται ένα μέταλλο ή κράμα, αλλά εξαρτάται από τη σύνθεση και τη δομή του υλικού.

Αντίθετα, στα άμορφα υλικά το μέτρο ελαστικότητας μπορεί να αλλάξει, μετά από διάφορες κατεργασίες.

Όπως και προηγούμενως αναφέρθηκε, το μέτρο ελαστικότητας μετριέται από την κλίση που έχει η ελαστική περιοχή της καμπύλης στο διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης. Παρατηρώντας τις καμπύλες Α και Β της εικόνας 5.7. βλέπουμε ότι, για κάθε δεδομένη τάση, η καμπύλη Α εμφανίζει μικρότερη ελαστική παραμόρφωση από τη Β, πράγμα που σημαίνει ότι το μέτρο ελαστικότητας του Α υλικού είναι μεγαλύτερο, από το μέτρο ελαστικότητας του Β. Από τις καμπύλες της εικόνας 5.7. φαίνεται, ότι απαιτείται τάση 300 MN/m^2 (43500 lb/in^2) για να υποστεί το υλικό Α την ίδια ελαστική παραμόρφωση, που υφίσταται το υλικό Β



Εικ. 5.7. Καμπύλες τάσης - παραμόρφωσης δύο υποθετικών υλικών (Craig).

με μια τάση 150 MN/m^2 (21800 lb/in^2). Υλικά, όπως το λάστιχο και το πλαστικό, έχουν χαμηλή τιμή μέτρου ελαστικότητας και παθαίνουν εύκολα πλαστική παραμόρφωση. Αντίθετα, τα κράματα που χρησιμοποιούνται για χυτές αποκαταστάσεις διαθέτουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας.

Το μέτρο του Young λαμβάνεται υπ' όψη κατά την επιλογή του κράματος, ανάλογα με το σκοπό, για τον οποίο αυτό προορίζεται. Έτσι, σε περιπτώσεις μερικών οδοντοστοιχιών, που πρέπει να αφαιρούνται και να επανατοποθετούνται συχνά, αν θέλουμε να αποφύγουμε βλάβη των δοντιών και του περιοδοντίου, πρέπει να χρησιμοποιούμε άγκιστρα με σχετικά χαμηλό μέτρο του Young, ώστε για σχετικά μικρή τάση, να έχουμε ικανοποιητική ελαστική παραμόρφωση, η οποία θα επιτρέπει στα άγκιστρα να περνούν από τη μέγιστη περίμετρο των δοντιών στήριξης, χωρίς να τα επιβαρύνουν. Επομένως, σε παθήσεις του περιοδοντίου, καθώς και σε δόντια με έντονα ανατομική μύλη, τα πιο κατάλληλα κράματα για την κατασκεύη μερικών οδοντοστοιχιών, είναι τα κράματα χρυσοπλατίνας, τα οποία διαθέτουν μέτρο ελαστικότητας μικρότερο από τα κράματα κοβαλτίου - χρωμίου, από τα οποία κατασκευάζονται συνήθως οι μερικές οδοντοστοιχίες.

Οι έννοιες «όριο ελαστικότητας» και «μέτρο ελαστικότητας» δεν πρέπει να συγχέονται, γιατί «όριο ελαστικότητας» είναι η τάση, πέρα από την οποία το υλικό παύει να εμφανίζει μόνον ελαστική παραμόρφωση και αρχίζει να εμφανίζει και μόνιμη, πλαστική παραμόρφωση, ενώ «μέτρο ελαστικότητας», δεν είναι παρά η συσχέτιση του βαθμού της ελαστικής παραμόρφωσης ενός υλικού, πρός δεδομένη τάση, η οποία βρίσκεται πάντοτε κάτω από το όριο αναλογίας του υλικού.

5.2.4. Όριο διαρροής (Yield strength)

Μετά το όριο ελαστικότητας, στην καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης, παρατηρείται αύξηση της παραμόρφωσης χωρίς αντίστοιχη σημαντική αύξηση της τάσης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται διαρροή (Yielding) και δεν το παρουσιάζουν όλα τα υλικά.

Η τάση στην οποία παρατηρείται το φαινόμενο της διαρροής, ονομάζεται όριο διαρροής ή τάση διαρροής (Yield point). Σε πολλά υλικά παρουσιάζονται δύο όρια διαρροής, που βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, μετά την έναρξη της διαρροής στο σημείο $Δ_1$ (Εικ. 5.6.) παρατηρείται μικρή πτώση της τάσης, μέχρι μιας ελάχιστης τιμής που αντιστοιχεί στο σημείο $Δ_2$ της ίδιας καμπύλης. Η τάση στο σημείο $Δ_1$ ονομάζεται άνω όριο διαρροής (upper yield point), ενώ η τάση που αντιστοιχεί στο σημείο $Δ_2$ ονομάζεται κάτω όριο διαρροής (lower yield point). Η αστάθεια αυτή, που παρατηρείται στην περιοχή διαρροής, οφείλεται σε ανομοιογενείς διατμητικές παραμορφώσεις, που εμφανίζονται στο εσωτερικό του σώματος και οι οποίες παύουν να αναπτύσσονται στο σημείο $Δ_2$.

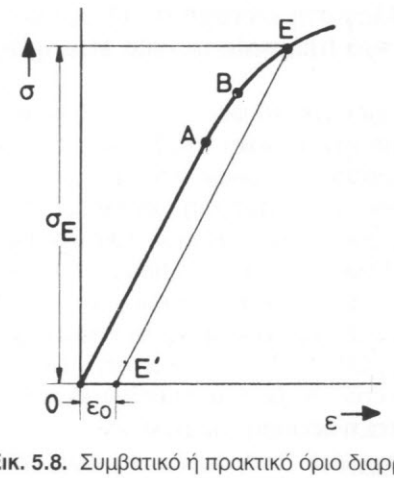
Η πειραματική παρατήρηση των ορίων διαρροής είναι πάρα πολύ δύσκολη και για να την πετύχουμε χρειάζονται πειράματα μεγάλης ακρίβειας. Η πιο συχνή μέθοδος προσδιορισμού του, είναι ο καθορισμός μιας οριακής τιμής τάσης, που να αντιστοιχεί σε καθορισμένη τιμή πλαστικής παραμόρφωσης.

Για τον προσδιορισμό της τάσης που αντιστοιχεί στο όριο διαρροής, ορίζεται ένα τμήμα ΟΕ΄ = $ε_o$ (Εικ. 5.8.) που αντιστοιχεί στην τιμή της μόνιμης πλαστικής παραμόρφωσης που ορίσαμε και από το σημείο Ε΄ φέρεται η ευθεία Ε΄Ε, παράλληλη προς το ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης. Το σημείο που η ευθεία αυτή τέμνει την καμπύλη, είναι το όριο διαρροής του υλικού (Ε). Το όριο αυτό ονομάζεται συμβατικό ή πρακτικό όριο διαρροής.

Το μέγεθος της μόνιμης πλαστικής παραμόρφωσης έχει καθοριστεί κατόπιν συμφωνίας και μπορεί να προσδιοριστεί σαν η μόνιμη παραμόρφωση του 0,1%, 0,2% ή 0,5%.

Πρέπει να σημειωθεί ότι, όταν μια ορισμένη κατασκευή έχει υποστεί μόνιμη παραμόρφωση, έστω και σε πολύ μικρό βαθμό (σαν αυτή που αντιπροσωπεύει το όριο διαρροής), δεν επιστρέφει τελείως στις αρχικές της διαστάσεις μετά την αφαίρεση της τάσης.

Αυτός είναι και ο λόγος, για τον οποίο το όριο αναλογίας, το όριο ελαστικότητας και το όριο διαρροής συμπεριλαμβάνονται στις πιο σπουδαίες ιδιότητες των υλικών. Κάθε οδοντική πρόσθεση που έχει υποστεί, κατά τη λειτουργία της, μόνιμη παραμόρφωση από τις δυνάμεις της μάσησης, είναι συνήθως ακατάλληλη. Π.χ. μια γέφυρα, που έχει μόνιμα παραμορφωθεί από τις δυνάμεις της μάσησης, έχει χάσει πλέον τις σωστές συγκλεισιακές επαφές. Η πρόσθεση, στην προκειμένη περίπτωση, έχει μόνι-



Εικ. 5.8. Συμβατικό ή πρακτικό όριο διαρροής.

μα παραμορφωθεί, επειδή έχει υποστεί την επίδραση μιας τάσης μεγαλύτερης από το όριο ελαστικότητας.

Οι τιμές του ορίου διαρροής ορισμένων κραμάτων, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μερικών οδοντοστοιχιών, φαίνονται στον πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1.

Υλικό	**Όριο διαρροής (MN/m^2 ή lb/In^2)**
Κράματα νικελίου - χρωμίου	710 ή 103.000
Κράματα κοβαλτίου - χρωμίου	644 ή 93.400
Χρυσοκράματα τύπου IV(ADA)	572 ή 83.000

Το όριο διαρροής 0,2% για χρυσοκράματα, κατά τη Γερμανική προδιαγραφή DIN 13906 είναι το εξής:

- Για μαλακά, το ελάχιστο 80 N/mm^2.
- Για μέσης σκληρότητας, το ελάχιστο 180 N/mm^2.
- Για σκληρά, το ελάχιστο 240 N/mm^2.
- Για πολύ σκληρά, το ελάχιστο 300 N/mm^2.

5.2.5. Μέγιστη αντοχή στον εφελκυσμό (ultimate tensile strength)

Αν συνεχίσουμε τη φόρτιση του δοκιμίου πέρα από την περιοχή της διαρροής, τότε παρατηρείται μια μικρή σχετικά αύξηση της τάσης, με αντίστοιχη μεγάλη αύξηση της παραμόρφωσης. Η τιμή του φορτίου που επιβάλλεται – κατά την πλαστική παραμόρφωση ενός όλκιμου υλικού – φτάνει σε ένα μέγιστο σημείο Μ (Εικ. 5.6.) πολύ πρίν από τη θραύση του υλικού και στη συνέχεια ελαττώνεται μέχρι του σημείου Θ, όπου επέρχεται η θραύση του δοκιμίου.

Η περιοχή $Δ_2Μ$ ονομάζεται περιοχή κράτυνσης του υλικού (strain hardening region) και η μέγιστη ονομαστική τάση που αντιστοιχεί στο σημείο Μ, ονομάζεται μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό.

Η μέγιστη αντοχή (σπ) προσδιορίζεται με τη διαίρεση της μέγιστης δύναμης (Pmax) (θλιπτικής ή εφελκυστικής) δια της αρχικής διατομής του δοκιμίου (Fo). Όπως φαίνεται στην καμπύλη της εικόνας 5.6. το σημείο, στο οποίο το δοκίμιο σπάζει, δεν αντιπροσωπεύει αναγκαστικά το σημείο της μέγιστης τάσης, γιατί, μετά από τη μέγιστη τάση, ορισμένα υλικά αρχίζουν να επιμηκύνονται πάρα πολύ, με αποτέλεσμα την ελάττωση της αρχικής διατομής του δοκιμίου (τοπική στένωση) και η τάση, η οποία έχει υπολογιστεί από τη δύναμη και την αρχική διατομή, μπορεί να ελαττωθεί ελαφρά, πρίν συμβεί η τελική θραύση.

Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις, αυτό δεν αποτελεί χαρακτηριστικό των οδοντιατρικών κραμάτων που υποβάλλονται σε εφελκυσμό.

Για τα επανορθωτικά οδοντιατρικά υλικά, η τιμή της μέγιστης αντοχής στον εφελκυσμό δεν έχει ιδιαίτερη σημασία, μια και το υλικό πολύ πρίν σπάσει θα έχει υποστεί μόνιμη πλαστική παραμόρφωση, με αποτέλεσμα να έχει γίνει ακατάλληλο (απώλεια αρθροσυγκλεισιακών σχέσεων, στρέβλωση αγκίστρων κ.λπ.)

Πολύ πιο σημαντικό είναι να γνωρίζουμε τις τιμές του ορίου ελαστικότητας, του ορίου διαρροής και του μέτρου ελαστικότητας. Για παράδειγμα, ορισμένα κράματα χρυσοπλατίνας, ενώ έχουν το ίδιο όριο θραύσης, διαθέτουν διαφορετικό όριο διαρροής. Ενώ, δηλαδή, σπάζουν κάτω από το ίδιο φορτίο, κάποια απ' αυτά – αυτά με το μικρότερο όριο διαρροής – παραμορφώνονται μόνιμα πολύ πρίν τη θραύση τους. Στον πίνακα 5.2. φαίνονται οι τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων διαφόρων οδοντιατρικών υλικών.

Πίνακας 5.2. Τιμές μηχανικών ιδιοτήτων διαφόρων οδοντιατρικών υλικών.

Υλικά	Όριο αναλογίας	Όριο διαρροής MN/m^2	Όριο θραύσης	Μέτρο ελαστικότητας GN/m^2
Κράμα χρυσού τύπου I	69		221	
Κράματα χρυσού τύπου II	190		379	
Κράματα χρυσού τύπου III				
Μαλακό	221	200–240	400–450	
Σκληρυμένο	262	290–310	510–550	
Κράμα χρυσού τύπου IV				
Μαλακό	286	275–310	470–520	
Σκληρυμένο	572	380–510	750–790	
Κράμα 40% Au, Ag-Pd				
Μαλακό	–	379	562	
Σκληρυμένο	–	738	890	
Κράμα 10% Au, Ag, Pd				
Μαλακό	438		559	
Σκληρυμένο	583		731	
Κράμα Ag-Pd				
Μαλακό		262	434	96
Σκληρυμένο		324	469	
Κράμα Ni-Cr για γέφυρες	193	359	421	
Κράμα Ni-Cr για μερικές οδοντοστοιχίες		710	869	
Κράμα Ni-Cr για πορσελάνη	545		917	218
Αμάλγαμα			Μετά 7 ημέρες 47.9*	Μετά 24 ώρες 34
Πορσελάνη αστρίου			24.8	69,8
Κονία φωσφορικού ψευδαργύρου			Μετά 24 ώρες 8,3*	Μετά 24 ώρες 22,4
Κονία EBA			Μετά 24 ώρες 7.12*	Μετά 24 ώρες 5,43
Κονία ZnO χωρίς ευγενόλη			Μετά 24 ώρες 1.08	Μετά 24 ώρες 0,177
Ακρυλική ρητίνη οδοντοστοιχιών			80,4+	2,65
Σύνθετη ρητίνη			45,5+	16,6
Αδαμαντίνη φύμα	353*		10,3 ±	84,1
Οδοντίνη	167		51,7 ±	18,3
Κερί				0,634

*Μέτρηση με αντοχή στη θλίψη
+Ταχύτητα φόρτισης 5 cm/min
± Ταχύτητα φόρτισης 0,005 cm/min

5.3. Όλκιμα και ψαθυρά υλικά

Μια άλλη χαρακτηριστική ιδιότητα των υλικών – σημαντική για τα επανορθωτικά οδοντιατρικά υλικά – είναι η ολκιμότητα (ductility).

Με τον όρο ολκιμότητα, εννοούμε την ικανότητα του υλικού να διαρρέει και να παρουσιάζει μεγάλες πλαστικές παραμορφώσεις κατά τη θραύση του.

Ένα μέτρο της ολκιμότητας, είναι η επί τοις εκατό ελάττωση της διατομής και η επί τοις εκατό επιμήκυνση κατά τη θραύση.

Η επί τοις εκατό επιμήκυνση κατά τη θραύση εκφράζεται από τη σχέση:

$$\delta = \frac{L_\theta - L_o}{L_o} \times 100\ \%$$

όπου L_θ το μήκος του δοκιμίου κατά τη θραύση και L_o το αρχικό μήκος του δοκιμίου.

Η επί τοις εκατό ελάττωση της διατομής εκφράζεται από τη σχέση:

$$\psi = \frac{A_o - A_\theta}{A_o} \times 100\ \%$$

όπου A_o η αρχική διατομή του δοκιμίου και A_θ η διατομή του στο λαιμό, μετά τη θραύση. Η ποσότητα Ψ ονομάζεται στένωση θραύσης (percent reduction in area).

Η ψαθυρότητα (brittleness) είναι η αντίθετη ιδιότητα της ολκιμότητας.

Με τον όρο ψαθυρότητα, εννοούμε την ικανότητα του υλικού να μην παρουσιάζει μεγάλες πλαστικές παραμορφώσεις κατά τη θραύση.

Τα υλικά που χαρακτηρίζονται από την ιδιότητα της ψαθυρότητας, ονομάζονται ψαθυρά υλικά (brittle materials). Στα ψαθυρά υλικά η παραμόρφωση κατά τη θραύση δεν ξεπερνάει το 2 με 5% και σε μερικές περιπτώσεις είναι μικρότερη του 1%. Ψαθυρά υλικά είναι το γυαλί, οι πέτρες, τα κράματα σιδήρου, το αμάλγαμα, η πορσελάνη, η γύψος, οι κονίες κ.λπ.

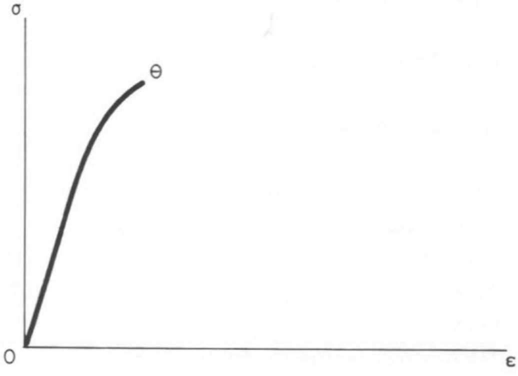
Το διάγραμμα εφελκυσμού των ψαθυρών υλικών δεν παρουσιάζει σημείο διαρροής, ούτε περιοχή κράτυνσης. Ένα τέτοιο διάγραμμα φαίνεται στην εικόνα 5.9. Αντίθετα, το διάγραμμα της εικόνας 5.6. αναφέρεται σε όλκιμο υλικό.

Εδώ θα πρέπει να πούμε, ότι δεν υπάρχει σαφής διάκριση μεταξύ όλκιμων και ψαθυρών υλικών. Πολλά ψαθυρά υλικά μπορεί, ανάλογα με τις συνθήκες του πειράματος, να συμπεριφέρονται σαν όλκιμα και αντίστροφα. Έτσι, είναι προτιμότερο να μιλάμε για όλκιμη ή ψαθυρή συμπεριφορά.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εκδήλωση όλκιμης ή ψαθυρής συμπεριφοράς, είναι η ταχύτητα επιβολής της τάσης ή της παραμόρφωσης και η θερμοκρασία. Σε χαμηλή ταχύτητα φόρτισης εκδηλώνεται πιο έντονα η όλκιμη συμπεριφορά, ενώ σε υψηλές ταχύτητες φόρτισης εκδηλώνεται η ψαθυρή συμπεριφορά.

Επίσης, η θερμική κατεργασία στα μέταλλα μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής τους, αλλά συγχρόνως να τους ελαττώνει την ολκιμότητα (Πίν. 5.3).

Η ικανότητα ενός υλικού να διαμορφώνεται σε έλασμα, ονομάζεται ελατότητα (malleabillity) και αυξάνεται με τη θερμοκρασία.



Εικ. 5.9. Διάγραμμα εφελκυσμού ψαθυρού υλικού.

Πίνακας 5.3 Τιμές εκατοστιαίας μήκυνσης διαφόρων υλικών.

Καθαρός χρυσός (999,9)	60.1	Κράμα Co-Cr για μερικές οδοντοστοιχίες	1.5
Κράμα χρυσού τύπου I	29.5	Κράματα Ni-Cr για στεφάνες - γέφυρες	1.1
Κράμα χρυσού τύπου II	32	Κράμα Ni-Cr για μερικές οδοντοστοιχίες	2.4
Κράμα χρυσού τύπου III μαλακό	35	Κράμα Ag-Pd μαλακό	10
σκληρυμένο	30	σκληρυμένο	8
Κράμα χρυσού τύπου IV μαλακό	24	Αλγινικό	38
σκληρυμένο	6.5	Γυαλί	0
Κράμα 10-15% Au, Ag, Pd μαλακό	17		
σκληρυμένο	7		

Από τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική, ο χρυσός είναι το πλέον όλκιμο και ελατό υλικό, με δεύτερο τον άργυρο και ακολουθούν η πλατίνα και ο χαλκός. Εξάλλου η πορσελάνη, ενώ αντέχει σε θλίψη, δεν έχει μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό, καθώς και σε κρούση. Αντίθετα, το γυαλί είναι ανθεκτικό σε εφελκυσμό, αλλά δεν αντέχει σε διάτμηση.

Από τα μέταλλα και τα κράματά τους όλκιμη συμπεριφορά παρουσιάζουν, στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, όσα κρυσταλλώνονται κατά το κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα, όπως ο χρυσός, ο χαλκός, ο άργυρος κ.λπ., ενώ αυτά που κρυσταλλώνονται με το κυβικό χωροκεντρωμένο (βανάδιο, βολφράμιο) ή εκείνο της εξαγωνικής συσσωμάτωσης (ψευδάργυρος, μαγνήσιο, κάδμιο) δεν έχουν όλκιμη συμπεριφορά, αλλά ψαθυρή.

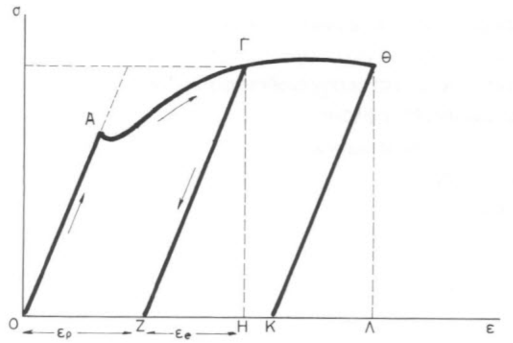
Τα υλικά με μεγάλη επιμήκυνση θραύσης γυαλίζονται εύκολα. Αυτή η ιδιότητά τους αξιοποιείται στην οδοντιατρική, στην οποία πάντοτε είναι απαραίτητη η λείανση και το γυάλισμα των υλικών των αποκαταστάσεων.

Κατά το μονοαξονικό εφελκυσμό, εκτός από την επιμήκυνση, παρατηρείται και ταυτόχρονη μεταβολή στις διαστάσεις της διατομής του υλικού. Η μεταβολή αυτή, που είναι ανάλογη με την αύξηση του μήκους, εκφράζεται με ελάττωση της κάθετης διατομής. Ο λόγος των δύο αυτών μεταβολών, λέγεται λόγος του Poisson. Πολλά οδοντιατρικά κράματα έχουν λόγο του Poisson $v = 0{,}25$.

5.4. Πλαστικές παραμορφώσεις

Για την καλύτερη κατανόηση της έννοιας των πλαστικών παραμορφώσεων, ας θεωρήσουμε την καμπύλη τάσεων - παραμορφώσεων της εικόνας 5.10. και ας υποθέσουμε ότι το υλικό βρίσκεται κάτω από την επίδραση τάσης, που αντιστοιχεί στο σημείο Γ της καμπύλης, που βρίσκεται πέρα από το όριο ελαστικότητας Α. Αν εκείνη τη στιγμή αποφορτίσουμε το δοκίμιο, τότε η καμπύλη αποφόρτισης θα είναι μια ευθεία γραμμή ΓΖ, παράλληλη πρός το αρχικό ευθύγραμμο τμήμα ΟΑ, που εκφράζει την ελαστική συμπεριφορά του υλικού.

Το τμήμα ΟΗ εκφράζει τη συνολική παραμόρφωση του δοκιμίου, όταν η εντατική του κατάσταση αντιστοιχούσε στο σημείο Γ της καμπύλης. Μετά την αποφόρτιση παρατηρούμε, ότι ενώ η τάση γίνεται μηδέν, η παραμόρφωση δε μηδενίζεται και στο δοκίμιο παραμένει παραμόρφωση, που αντιστοιχεί στο τμήμα ΟΖ του άξονα των παραμορφώσεων.



Εικ. 5.10. Καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης.

Η παραμόρφωση αυτή ονομάζεται παραμένουσα ή πλαστική παραμόρφωση (residual or permanent strain) και συμβολίζεται με το σύμβολο ε_p. Αντίθετα, η παραμόρφωση που εξαφανίζεται μετά την αποφόρτιση και αντιστοιχεί στο τμήμα ΖΗ στον άξονα των παραμορφώσεων, ονομάζεται ελαστική παραμόρφωση (elastic strain) και συμβολίζεται με το σύμβολο ε_e. Έτσι, η συνολική παραμόρφωση ε του δοκιμίου στο σημείο Γ, μπορεί να εκφραστεί σαν το άθροισμα δύο συνιστωσών ως εξής:

$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p$

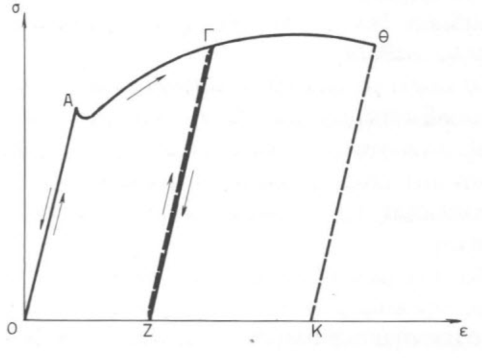
Επίσης, αν στο σημείο Θ του διαγράμματος συμβαίνει η θραύση του δοκιμίου, τότε η παραμόρφωση λίγο πρίν από τη θραύση θα εκφράζεται από το τμήμα ΟΛ του άξονα των παραμορφώσεων. Μετά τη θραύση, η παραμένουσα παραμόρφωση του δοκιμίου θα είναι η ΟΚ, όπου η ΘΚ είναι παράλληλη του αρχικού τμήματος ΟΑ, ενώ η ΚΛ είναι η ελαστική παραμόρφωση, που εξαφανίζεται μετά τη θραύση.

Η παραμένουσα παραμόρφωση ΟΚ, είναι ακριβώς το κριτήριο της ολκιμότητας ή ψαθυρότητας του υλικού που εξετάζουμε.

5.5. Επαναληπτική φόρτιση και αποφόρτιση

Αν φορτίσουμε ένα δοκίμιο με εφελκυστικό φορτίο, μικρότερο του ορίου ελαστικότητάς του και το αποφορτίσουμε, τότε οι καμπύλες φόρτισης και αποφόρτισης θα συμπέσουν. Αν στη συνέχεια, επαναφορτίσουμε για δεύτερη φορά το ίδιο δοκίμιο, η νέα καμπύλη φόρτισης δεν θα διαφέρει από την αρχική. Αυτό σημαίνει, ότι η αρχική φόρτιση του δοκιμίου σε φορτίο μικρότερο του ορίου ελαστικότητάς του, δεν επηρέασε τη μηχανική του συμπεριφορά.

Ας υποθέσουμε τώρα, ότι φορτίζουμε ένα δοκίμιο με εφελκυστικό φορτίο μεγαλύτερο του ορίου διαρροής (σημείο Γ της καμπύλης της εικόνας 5.11.) και στη συνέχεια το αποφορτίζουμε. Τότε, η καμπύλη αποφόρτισης θα είναι μια ευθεία ΓΖ, παράλληλη πρός το ελαστικό τμήμα ΟΑ της καμπύλης φόρτισης. Αν στη συνέχεια, μετά την αποφόρτιση, ξαναφορτίσουμε το δοκίμιο με εφελκυστικό φορτίο, θα παρατηρήσουμε ότι η νέα καμπύλη φόρτισης σχεδόν συμπίπτει με τη ΓΖ, με αποτέλεσμα το νέο όριο αναλογίας και ελαστικότητας



Εικ. 5.11. Καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης.

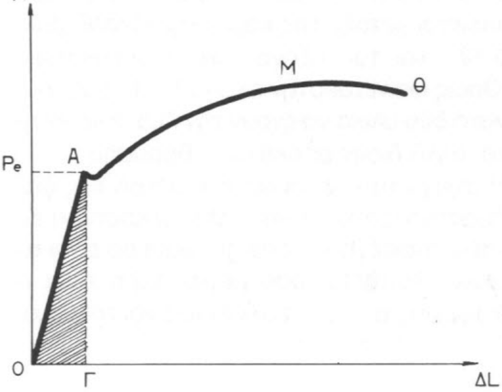
να είναι τώρα αυξημένο, ενώ το νέο όριο διαρροής συμπίπτει με την τάση που αντιστοιχεί στο σημείο Γ, από το οποίο αρχίσαμε την αποφόρτιση. Το όριο θραύσης, όμως, δε θα μεταβληθεί. Εκείνο που θα μεταβληθεί, θα είναι η ολκιμότητα του υλικού. Πράγματι, αν θεωρήσουμε την καμπύλη ΖΓΘ της νέας φόρτισης, θα παρατηρήσουμε ότι τώρα η παραμένουσα παραμόρφωση ΖΚ, κατά τη θραύση του υλικού, θα είναι μικρότερη, από την αντίστοιχη παραμένουσα παραμόρφωση ΟΚ του παρθένου υλικού.

5.6. Ελαστική ενέργεια παραμόρφωσης

Όταν σε ένα σώμα επιδράσει μια εξωτερική δύναμη, επόμενο είναι να διαταραχθεί η ισορροπία των μεσοατομικών ή μεσομοριακών αποστάσεων, που φυσιολογικά υπάρχει μεταξύ των δομικών στοιχείων της ύλης του σώματος. Η διαταραχή αυτή των μεσοατομικών αποστάσεων, προκαλεί αύξηση της μεσοατομικής ενέργειας.

Η ενέργεια αυτή, που αποθηκεύεται κατά κάποιο τρόπο στη μάζα του σώματος, είναι ίση με το έργο που καταναλώθηκε για να παραμορφωθεί το σώμα και ονομάζεται ελαστική ενέργεια. Ελαστική ενέργεια, λοιπόν, είναι το ποσόν της ενέργειας, που έχει την ικανότητα να απορροφήσει και να αποταμιεύσει ένα σώμα, κάτω από την επίδραση εξωτερικής δύναμης, χωρίς να εμφανίσει μόνιμη πλαστική παραμόρφωση. Η ελαστική ενέργεια αναφέρεται για τιμές ασκούμενης δύναμης, που δεν ξεπερνούν το όριο ελαστικότητας του υλικού.

Η ελαστική ενέργεια παραμόρφωσης εκφράζεται, στην καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης (Εικ. 5.12.), από το εμβαδόν της



Εικ. 5.12. Καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης στην οποία φαίνεται η περιοχή της ελαστικής ενέργειας.

επιφάνειας ΟΑΓ, που περικλείεται μεταξύ του ελαστικού τμήματος ΟΑ της καμπύλης εφελκυσμού, όταν εφελκύουμε ένα δοκίμιο μέχρι το όριο αναλογίας.

Αν η ελαστική ενέργεια παραμόρφωσης αναχθεί στη μονάδα όγκου του δοκιμίου, παίρνουμε την ελαστική ενέργεια ανά μονάδα όγκου.

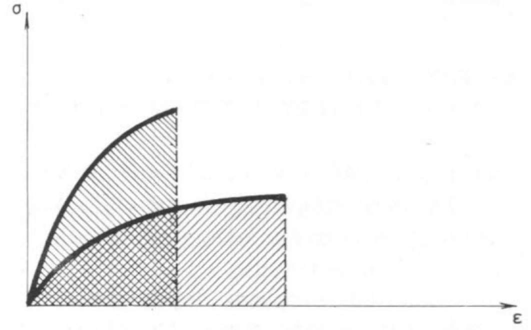
Το μέτρο ελαστικής ενέργειας είναι αντιστρόφως ανάλογο πρός το μέτρο ελαστικότητας (Ε) και ευθέως ανάλογο πρός το τετράγωνο του ορίου αναλογίας του υλικού.

Δεδομένου ότι, τα οδοντιατρικά χρυσοκράματα διαθέτουν, συνήθως, το ίδιο σχεδόν μέτρο ελαστικότητας, η επιλογή του κατάλληλου για κάθε περίπτωση κράματος – οι τηλεσκοπικές στεφάνες π.χ. απαιτούν μεγάλη τιμή ελαστικής ενέργειας – εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το όριο αναλογίας του υλικού.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό ενεργειακό μέγεθος είναι αυτό της στιφρότητας (toughness) του υλικού, που εκφράζει την ενέργεια που απαιτείται για να σπάσει το υλικό. Από όσα αναφέραμε παραπάνω, η στιφρό-

τητα θα είναι ίση με το εμβαδόν που περικλείεται μεταξύ της καμπύλης ΟΑΜΘ (Εικ. 5.12.) και του άξονα των επιμηκύνσεων. Όπως φαίνεται στην εικόνα 5.13., είναι δυνατό δύο υλικά να έχουν την ίδια στιφρότητα, αλλά διαφορετικά όρια θραύσης.

Η στιφρότητα είναι και ένα μέτρο της ψαθυρότητας του υλικού. Όσο μικρότερη είναι η στιφρότητα, τόσο πιο ψαθυρό είναι το υλικό. Αντίθετα, όσο μεγαλύτερη είναι η στιφρότητα, τόσο πιο όλκιμο είναι το υλικό.



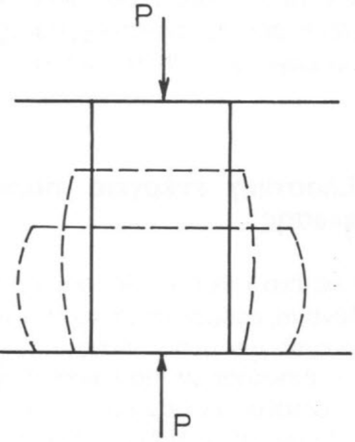
Εικ. 5.13. Καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης στην οποία φαίνεται η περιοχή της στιφρότητας.

5.7. Αντοχή σε θλίψη

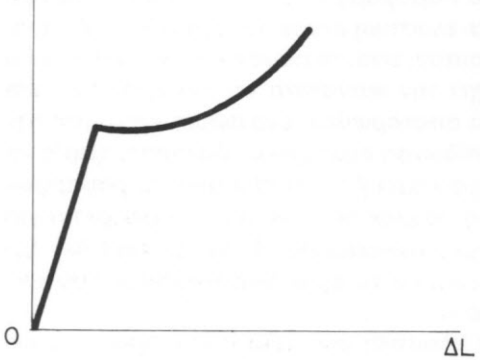
Κατά τη δοκιμή της θλίψης (compression), ένα κυλινδρικό δοκίμιο ύψους h και διαμέτρου d, πιέζεται αξονικά μεταξύ δύο επίπεδων πλακών της μηχανής θλίψης. Εκείνο που μετράμε, είναι η μεταβολή της δύναμης με τη βράχυνση του δοκιμίου.

Ένα πρόβλημα, που προκύπτει κατά τη δοκιμή της θλίψης, είναι οι δυνάμεις τριβής που αναπτύσσονται μεταξύ των πλακών της μηχανής δοκιμής και των επιφανειών του δοκιμίου. Αποτέλεσμα των δυνάμεων τριβής, είναι η βαρελοειδής μορφή που παίρνει το δοκίμιο, καθώς το θλιπτικό φορτίο αυξάνει (Εικ. 5.14.) και που είναι πιο έντονη, όσο πιο όλκιμο είναι το υλικό.

Επειδή η διατομή του δοκιμίου συνεχώς αυξάνεται, έπεται ότι και στο διάγραμμα της θλίψης (Εικ. 5.15.) η καμπύλη θα είναι αύξουσα, σε αντίθεση με τον εφελκυσμό, όπου μετά το μέγιστο φορτίο η αντίστοιχη καμπύλη είναι φθίνουσα.



Εικ. 5.14. Αλλαγή σχήματος δοκιμίου κατά την εφαρμογή θλιπτικών δυνάμεων.



Εικ. 5.15. Καμπύλη θλίψης.

Αν συγκρίνουμε τη μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό, με την αντίστοιχη μέγιστη αντοχή σε θλίψη των ψαθυρών υλικών, θα δούμε ότι αυτή είναι μεγαλύτερη κατά τη θλίψη. Ένα μέτρο σύγκρισης αυτών των δύο μεγεθών είναι ο λόγος τους:

$$K = \frac{\text{μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό}}{\text{μέγιστη αντοχή σε θλίψη}}$$

που είναι της τάξης του 0,2 έως 0,4.

Επειδή τα όλκιμα υλικά σπάνια οδηγούνται σε θραύση κατά τη δοκιμή της θλίψης, ένα μέτρο σύγκρισης της αντοχής τους σε εφελκυσμό, με την αντοχή τους σε θλίψη, είναι ο λόγος των τάσεων διαρροής στις δύο αυτές καταπονήσεις. Συνήθως τα δύο όρια διαρροής είναι σχεδόν ίσα μεταξύ τους.

Η δοκιμή της θλίψης είναι βασική στα ψαθυρά υλικά και κυρίως σ' αυτά γίνεται. Στον πίνακα 5.4. αναφέρονται οι τιμές αντοχής σε θλίψη διαφόρων οδοντιατρικών υλικών.

Πίνακας 5.4. Τιμές αντοχής στη θλίψη διαφόρων οδοντιατρικών υλικών.

Υλικό	MN/m^2
Αμάλγαμα μετά 24 ώρες	367–423
Κονίες μετά 24 ώρες	
Φωσφορικού ψευδαργύρου	161
Πολυκαρβοξυλική	79
EBA	64
ZnO χωρίς ευγενόλη	4
Υδροξείδιο του Ca	8,34
Γύψος κοινή	23,4
Γύψος σκληρή	60
Γύψος υπέρσκληρη	80,7
Πορσελάνη αστρίου	149
Σύνθετη ρητίνη	237
Οδοντίνη	297
Αδαμαντίνη (φύμα)	384

5.8. Σκληρότητα (hardness)

Ο ορισμός της σκληρότητας είναι δύσκολο να διατυπωθεί, επειδή κατά τη μέτρησή της έχουμε ανάπτυξη ανομοιογενούς πεδίου τάσεων.

Ο χαρακτηρισμός ενός υλικού ως σκληρού ή μαλακού, προσδιορίζεται από την επιφανειακή αντίσταση που προβάλλει το υλικό, στη διείσδυση ενός άλλου σκληρότερου σώματος μέσα σ' αυτό.

Επειδή, η σκληρότητα εξαρτάται από τις ιδιότητες του υλικού του δοκιμίου, αλλά και από τη μορφή και το υλικό του διεισδυτή, έχουμε πολλές μεθόδους μέτρησής της, ανάλογα με το υλικό.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δεν είναι απόλυτα, αλλά συγκριτικά. Οι δοκιμές σκληρότητας διακρίνονται σε στατικές και δυναμικές. Στις στατικές μεθόδους ανήκουν η μέθοδος Vickers, η μέθοδος Brinell, η μέθοδος Rockwell και η μέθοδος Knoop. Από τις δυναμικές μεθόδους, η πιο διαδεδομένη είναι η μέθοδος Shore. Τέλος, υπάρχει και η μέθοδος Mohs, που βασίζεται στη χάραξη του μαλακότερου υλικού από το σκληρότερο.

Κατά τη μέθοδο Brinell, ο διεισδυτής είναι σφαίρα από σκληρό χάλυβα διαμέτρου D, που πιέζεται κάθετα στην επιφάνεια του δοκιμίου για ορισμένο χρονικό διάστημα. Η πίεση αυτή, προκαλεί τη δημιουργία εντυπώματος στη επιφάνεια του δοκιμίου διαμέτρου d. Ο χαρακτηριστικός αριθμός σκληρότητας κατά Brinell, συμβολίζεται ως BHN και δίνεται από τη σχέση:

$$BHN = \frac{2P}{\pi D\,[D - \sqrt{D^2 - d^2}]}\ kp/mm^2$$

όπου P = το φορτίο που εφαρμόστηκε. Για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα, πρέπει η διάμετρος d του εντυπώματος να είναι μεταξύ 0,3 d και 0,6 d. Η μέθοδος αυτή δεν είναι κατάλληλη για τη μέτρηση της σκληρότητας ψαθυρών ή απόλυτα ελαστικών υλικών.

Κατά τη μέθοδο Vickers, ο διεισδυτής είναι κανονική τετραγωνική πυραμίδα από διαμάντι. Η γωνία των απέναντι εδρών της πυραμίδας είναι 136°. Ο χαρακτηριστικός αριθμός σκληρότητας κατά Vickers, συμβολίζεται με τα γράμματα VHN και δίνεται από τη σχέση:

$$VHN = 1{,}854 \frac{P}{d^2} \ kp/mm^2$$

όπου P το φορτίο και d η μέση τιμή των διαγωνίων της ουλής. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για λεπτά και σκληρά δοκίμια. Αφού οι δοκιμές σκληρότητας βασίζονται στις πλαστικές παραμορφώσεις που δημιουργεί ο διεισδυτής, είναι επόμενο, η σκληρότητα να εξαρτάται κυρίως από το όριο διαρροής του υλικού που εξετάζουμε. Έτσι, ένας γενικός κανόνας είναι, ότι ο αριθμός VHN βρίσκεται μεταξύ 0,2 $σ_Δ$ και 0,3 $σ_Δ$, όπου $σ_Δ$ = η τάση διαρροής του υλικού (Πίν. 5.5.) και όπου το VHN εκφράζεται σε kp/mm^2, ενώ το $σ_Δ$ σε MN/m^2.

Η μέθοδος Rockwell, βασίζεται στη μέτρηση της διείσδυσης ενός κωνικού διεισδυτή από διαμάντι, γωνίας 120°. Κατά τη μέθοδο αυτή, εφαρμόζονται διαδοχικά φορτία και η παραμένουσα διείσδυση, μετά την αφαίρεση του τελικού φορτίου, μετριέται αμέσως από κατάλληλο δείκτη του σκληρόμετρου.

Κατά τη μέθοδο Rockwell, ο διεισδυτής μπορεί να είναι και σφαιρικός. Στην περίπτωση σφαιρικού διεισδυτή, η μέθοδος

Πίνακας 5.5. Σχέση σκληρότητας και ορίου διαρροής διαφόρων υλικών.

Υλικό	VHN (kp/mm^2)	Τάση διαρροής (MN/m^2)
Διαμάντι	8400	54000
Αλουμίνα	2600	11300
Βόριο	2500	13400
Καρβίδιο του βολφραμίου	2100	7000
Βηρύλλιο	1300	7000
Χάλυβας	210	700
Χαλκός (μετά από θερμική κατεργασία	47	150
Αλουμίνιο (μετά από θερμική κατεργασία)	22	60
Μόλυβδος	6	16

αναφέρεται ως Rockwell C.

Η δυναμική μέθοδος Shore, χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της σκληρότητας πλαστικών υλικών. Κατά τη μέθοδο αυτή, η σκληρότητα καθορίζεται από το ύψος της αναπήδησης μικρής σφύρας, που έχει στην άκρη αιχμή από διαμάντι. Το ύψος της αναπήδησης μετριέται σε κλίμακα που έχει το σκληρόμετρο του Shore. Ένδειξη του σκληρόμετρου 75, αντιστοιχεί σε σκληρότητα κατά Brinell ίση με 440 περίπου.

Η ιδιότητα της σκληρότητας έχει μεγάλη σημασία, για τη σύγκριση των υλικών αποκατάστασης στην καθημερινή οδοντιατρική πράξη. Έτσι, κατά την επιλογή των επανορθωτικών υλικών για σφραγίσματα ή γέφυρες, θα πρέπει να γνωρίζουμε τη σκληρότητά τους, για να αποφύγουμε αποτριβή είτε της αδαμαντίνης, είτε άλλης αποκατάστασης, όταν αυτά έρχονται σε επαφή μεταξύ τους κατά τη μάσηση (Πίν. 5.6.).

Πίνακας 5.6. Τιμές σκληρότητας διαφόρων υλικών.

Υλικά	Vickers	Knoop	Brinell
Κράμα χρυσού			
Τύπου I	55		45
Τύπου II	105		95
Τύπου III μαλακό	125		110
σκληρυμένο	135		120
Τύπου IV μαλακό	160		140
σκληρυμένο	250		220
Κράμα 40% Au, Ag, Pd			
μαλακό		177	
σκληρυμένο		252	
Κράμα Ni-Cr για ακίνητες προσθέσεις	330		
Κράμα Ag-Pd μαλακό			130
σκληρυμένο			140
Αμάλγαμα φάση Ag-Hg	120		
Αμάλγαμα φάση Sn-Hg	15		
Πορσελάνη Αστρίου	430	591	
Κράμα Co-Cr για μερικές οδοντοστοιχίες		391-415	
Κονία φωσφορικού ψευδαργύρου		38	
Ακρυλική ρητίνη για οδοντοστοιχίες		21	
Ακρυλικά δόντια		19.9	
Τρυγία (σε δόντι)		86	
Οστεΐνη		40	
Οδοντίνη		68	
Αδαμαντίνη		343	

5.9. Κόπωση

Η παραμόρφωση ενός υλικού μέχρι τη θραύση του, μετά από την επίδραση σ' αυτό δυνάμεων περιοδικώς εναλλασόμενων π.χ. μάσηση, ονομάζεται κόπωση, ενώ οι περιοδικά εναλλασσόμενες συναρτήση του χρόνου τάσεις, ονομάζονται τάσεις κόπωσης.

Η εναλλασσόμενη περιοδικά τάση, η οποία για καθορισμένη τιμή τάσης και καθορισμένους κύκλους εναλλαγών δεν προκαλεί θραύση, προσδιορίζει την αντοχή στην κόπωση ενός υλικού.

Η τιμή της αντοχής κόπωσης, που παίρνουμε σ' αυτή την ορισμένη μέση τιμή τάσεων, μέχρι την οποία δεν εμφανίζεται καμιά μείωση της αντοχής του υλικού, για οποιαδήποτε αύξηση των εναλλαγών της φόρτισης, ονομάζεται όριο κόπωσης και βρίσκεται κάτω από το όριο ελαστικότητας του υλικού.

Παρ' όλο, ότι κατά τη δοκιμασία της κόπωσης οι τιμές φόρτισης δεν ξεπερνούν το όριο ελαστικότητας του υλικού, το υλικό σπάει μετά από μεγάλο αριθμό εναλλαγών της φόρτισης. Αυτό συμβαίνει, γιατί η αντοχή σε κόπωση μιας κατασκευής εξαρτά-

ται όχι μόνο από την ποιότητα της κατασκευής, αλλά κυρίως από την εσωτερική δομή του υλικού και την ύπαρξη ή όχι ατελειών κατά την παρασκευή της.

Κατά τη χύτευση π.χ. των κραμάτων, είναι δυνατόν να έχουμε εγκλεισμό ξένων ουσιών ή φυσαλλίδων, που έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση των εσωτερικών τάσεων του κράματος και την έλλειψη συνεχείας της δομής του. Επίσης, αύξηση των εσωτερικών τάσεων προκαλεί η μηχανική κατεργασία των υλικών. Μικροσκοπικές ρωγμές, διαβρωμένες επιφάνειες, ανώμαλη και όχι λεία επιφάνεια, το μέγεθος και το σχήμα της κατασκευής, εσωτερικά κενά και τέλος η τοπική συγκέντρωση τάσεων, η θερμοκρασία, καθώς και η συχνότητα και ένταση της εναλλασσόμενης φόρτισης, επηρεάζουν την αντοχή σε κόπωση των υλικών.

Η θραύση από κόπωση είναι ψαθυρή και αρχίζει από μικροσκοπικές ρωγμές που σχηματίζονται ή που υπάρχουν στην επιφάνεια. Η ρωγμή αυτή, που κινείται συνήθως μέσα στους κρυστάλλους ή και γύρω από τα όριά τους, εξελίσσεται αργά, γιατί εμποδίζεται κυρίως από περιοχές που υπάρχουν αταξίες της δομής. Συνήθως οι ρωγμές σταματούν και αλλάζουν πορεία στα όρια των κόκκων, γιατί εκεί υπάρχουν συγκεντρώσεις τάσεων.

Έτσι εξηγείται το γεγονός της μεγαλύτερης αντοχής των μικρόκοκκων κραμάτων, σε σχέση με τα χοντρόκοκκα. Οι ρωγμές γίνονται συνήθως σε περιοχές που έχουμε αυξημένη συγκέντρωση τάσεων, όπως είναι οι διάφορες ατέλειες της επιφάνειας (εγκοπές), τα διάφορα εγκλείσματα ξένων ουσιών και οι διαβρωμένες επιφάνειες. Η πλαστική παραμόρφωση των δοκιμίων που υφίστανται κόπωση, επηρεάζεται από την ταχύτητα εμφάνισης των γραμμών ολίσθησης, τη θερμική αγωγιμότητα και τη σχέση όγκου - επιφάνειας.

5.10. Κρούση (impact)

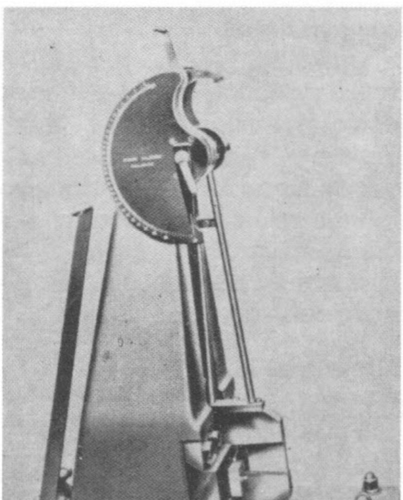
Η θραύση των υλικών μπορεί να γίνει ή με όλκιμο ή με ψαθυρό τρόπο. Η όλκιμη θραύση χαρακτηρίζεται από πλαστική ροή του υλικού. Η πλαστική ροή συμβαίνει με μετακίνηση ανωμαλιών της δομής του υλικού, κάτω από την επίδραση διατμητικών τάσεων. Αντίθετα, η ψαθυρή θραύση οφείλεται στην ανάπτυξη εφελκυστικών φορτίων, ενώ η πλαστική ροή του υλικού είναι σχεδόν ανύπαρκτη.

Υλικά, όπως το μάρμαρο και ο χυτοσίδηρος είναι συνήθως ψαθυρά, αλλά μπορεί να έχουν όλκιμη συμπεριφορά, αν τους επιβάλλουμε μια υδροστατική πίεση. Άλλοι παράγοντες που επιδρούν στην όλκιμη ή ψαθυρή συμπεριφορά των υλικών, είναι η θερμοκρασία και η ταχύτητα φόρτισης. Για παράδειγμα, η πίσσα ρέει αργά στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, αλλά σπάει σε πολλά κομμάτια αν την κτυπήσουμε με ένα σφυρί (επίδραση της ταχύτητας επιβολής του φορτίου). Επίσης, το γυαλί σε υψηλές θερμοκρασίες ρέει και μπορεί να πάρει διάφορα σχήματα, αλλά σε συνήθη θερμοκρασία δωματίου είναι ψαθυρό (επίδραση της θερμοκρασίας).

Υλικά, που συνήθως είναι όλκιμα, μπορεί να συμπεριφερθούν σαν ψαθυρά κάτω από υψηλές ταχύτητες φόρτισης και κυρίως όταν αυτά έχουν εγκοπές ή ρωγμές. Αυτό συμβαίνει, γιατί στην περιοχή των ρωγμών εμφανίζονται μεγάλες συγκεντρώσεις τάσεων. Επιπλέον, όσο μικρότερες είναι οι διατμητικές τάσεις, τόσο πιο περιορισμένη είναι η πλαστική ροή του υλικού και επομένως τόσο περισσότερο ψαθυρή είναι η θραύση του σώματος.

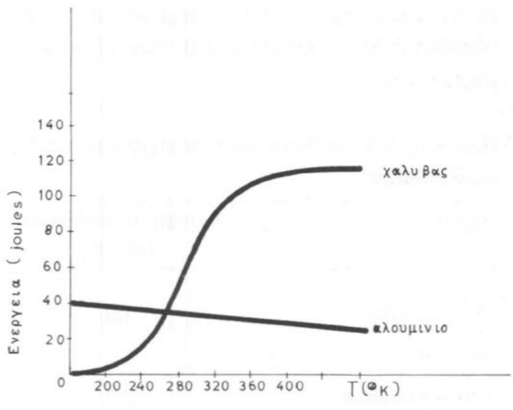
Την ψαθυρότητα ή ολκιμότητα των υλικών, μπορούμε να την προσδιορίσουμε με ειδικές δοκιμές κρούσης. Οι πιο συνηθισμένες, γενικά αποδεκτές, δοκιμές κρούσης είναι η

μέθοδος Charpy και η μέθοδος Izod.
Κατά τη μέθοδο Charpy, το δοκίμιο κρούεται με σφύρα ειδικού σχήματος και βάρους, που αιωρείται με τη μορφή εκκρεμούς. Το δοκίμιο τοποθετείται οριζόντια, στηριζόμενο συμμετρικά σε δύο βάσεις του οργάνου (Εικ. 5.16.). Το σχήμα του δοκιμίου είναι ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο μήκους 55 mm, διατομής 10 mm X 10 mm και φέρει εγκοπή σχήματος V βάθους 2 mm και γωνίας 45°. Στην αρχή του πειράματος, η σφύρα ακινητοποιείται σε προκαθορισμένο ύψος, από όπου στη συνέχεια ελευθερώνεται και κτυπά το δοκίμιο από την αντίθετη πλευρά, από εκείνη που φέρει την εγκοπή. Αφού σπάσει το δοκίμιο, η σφύρα συνεχίζει να κινείται και το μέγιστο ύψος στο οποίο τελικά φτάνει, καθορίζει και την ενέργεια που απορρόφησε το δοκίμιο κατά την κρούση. Γνωρίζοντας την ενέργεια θραύσης, μπορούμε να προσδιορίσουμε την αντοχή σε θραύση, διαιρώντας την ενέργεια διά της διατομής του δοκιμίου στην περιοχή της εγκοπής.



Εικ. 5.16. Συσκευή κρούσης.

Στην εικόνα 5.17. φαίνεται η εξάρτηση της ενέργειας Charpy με τη θερμοκρασία. Βλέπουμε, ότι η απορροφούμενη ενέργεια αυξάνει απότομα στην περιοχή των 280°K. Η περιοχή των θερμοκρασιών, στην οποία εμφανίζεται απότομη αύξηση της απορροφούμενης ενέργειας, ονομάζεται μεταβατική περιοχή ψαθυρής - όλκιμης συμπεριφοράς. Πάνω από αυτή την περιοχή υπάρχει έντονη πλαστική ροή, με αποτέλεσμα η θραύση εκεί να είναι όλκιμη. Το αλουμίνιο παρουσιάζει όλκιμη συμπεριφορά σε κρούση σε όλες τις θερμοκρασίες.



Εικ. 5.17. Καμπύλη κρούσης δύο υλικών.

5.11. Αντοχή σε απόσχιση

Ένα άλλο μέγεθος, για το χαρακτηρισμό των οδοντιατρικών υλικών, είναι και η αντοχή σε απόσχιση (tearing strength). Με τον όρο αυτό, εννοούμε το πηλίκον της μέγιστης δύναμης, που πρέπει να επιβάλουμε σε ένα δοκίμιο που έχει μια αρχική

εγκοπή για να αποσχιστεί σε δύο μέρη, πρός το πάχος του δοκιμίου. Οι μονάδες μέτρησης της αντοχής σε απόσχιση είναι KN/m.

Μια παράμετρος, από την οποία εξαρτάται η αντοχή σε απόσχιση, είναι η ταχύτητα απόσχισης. Στον πίνακα 5.7. δίνονται τιμές της αντοχής σε απόσχιση μερικών οδοντιατρικών υλικών, όταν η ταχύτητα απόσχισης είναι 12 cm/min.

Κλινικά συνιστάται η ταχεία αφαίρεση από το στόμα του αλγινικού αποτυπώματος, ώστε να μεγιστοποιείται η αντοχή σε απόσχιση και να ελαχιστοποιείται η παραμένουσα παραμόρφωση. Έχει βρεθεί, ότι η αντοχή σε απόσχιση του αγινικού αυξάνεται περίπου 4 φορές, αν η ταχύτητα απόσχισης αυξηθεί από 2,5 σε 25 cm/min. Η σχέση αυτή, είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη βισκοελαστική συμπεριφορά των ελαστικομερών υλικών.

Πίνακας 5.7. Αντοχή σε απόσχιση ορισμένων υλικών.

Υλικό	Αντοχή σε απόσχιση Lib / in
Άγαρ - Άγαρ	1.3
Αλγινικό	2.7
Πολυσουλφίδια	2.3
Μαλακές ρητίνες	15-260

5.12. Χρονικά μεταβλητή συμπεριφορά των υλικών

Ένα υλικό παρουσιάζει χρονικά μεταβλητή συμπεριφορά, όταν η μηχανική του συμπεριφορά είναι συνάρτηση της διάρκειας φόρτισης. Τέτοιες περιπτώσεις, είναι η αύξηση της παραμόρφωσης υπό σταθερή τάση ή η ελάττωση της τάσης υπό σταθερή παραμόρφωση. Η χρονική εξάρτηση των μηχανικών ιδιοτήτων μπορεί να εκδηλωθεί σε μερικές ώρες, ημέρες, μήνες ή και χρόνια. Ανάλογα με τη διάρκεια χρήσης για την οποία προορίζεται ένα υλικό, μπορεί να θεωρηθεί σαν χρονικά ανεξάρτητο ή χρονικά εξαρτημένο.

Για την καλύτερη μελέτη της χρονικά μεταβλητής μηχανικής συμπεριφοράς, διακρίνουμε τρείς βασικές περιπτώσεις.

Η πρώτη περίπτωση, είναι η ακαριαία επιβολή σταθερής τάσης υπό σταθερή θερμοκρασία, οπότε εκδηλώνεται αύξηση της παραμόρφωσης σε συνάρτηση με το χρόνο. Το πείραμα αυτό ονομάζεται πείραμα ερπυσμού και το φαινόμενο ερπυσμός (creep).

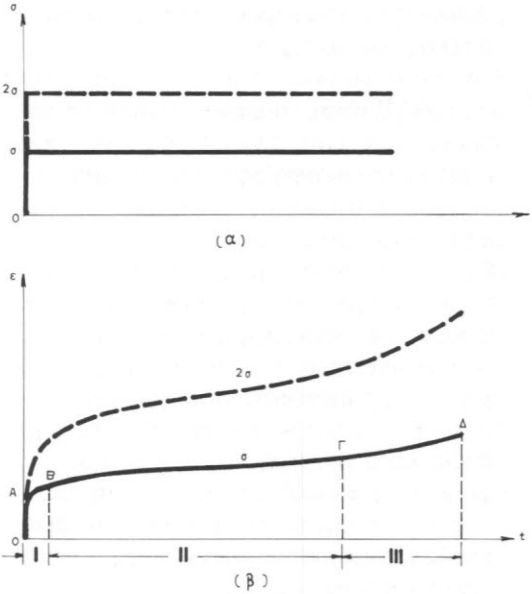
Στη δεύτερη περίπτωση, επιβάλλουμε ακαριαία σταθερή παραμόρφωση, οπότε παρατηρείται σταδιακή ελάττωση της τάσης. Το πείραμα αυτό ονομάζεται πείραμα χαλάρωσης και το αντίστοιχο φαινόμενο χαλάρωση (relaxation).

Τέλος, στην τρίτη περίπτωση, επιβάλλουμε ακαριαία αποφόρτιση, σε δοκίμιο που προηγουμένως έχει φορτιστεί (π.χ. σε ερπυσμό), οπότε εκδηλώνεται βαθμιαία ελάττωση των παραμορφώσεων. Το πείραμα αυτό ονομάζεται πείραμα επανάταξης και το φαινόμενο επανάταξη (recovery).

Στη συνέχεια, θα εξετάσουμε καθεμιά από τις περιπτώσεις αυτές ξεχωριστά.

5.12.1. Ερπυσμός

Ερπυσμός ονομάζεται η μεταβολή της παραμόρφωσης ενός σώματος συναρτήσει του χρόνου, όταν πάνω σ' αυτό εφαρμόζεται σταθερή τάση υπό σταθερή θερμοκρασία. Η μεταβολή αυτή φαίνεται στην εικόνα 5.18(α). Με την ακαριαία επιβολή της τάσης, αναπτύσσεται ακαριαία ελαστική παραμόρφω-



Εικ. 5.18. Καμπύλη ερπυσμού.

ση, η οποία στη συνέχεια αυξάνεται με βραδύ ρυθμό, που προς το τέλος του πειράματος και πάλι αυξάνεται, για να οδηγηθεί το δοκίμιο τελικά στη θραύση (Εικ. 5.18(β)). Η καμπύλη ερπυσμού της εικόνας 5.18(β) μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις χαρακτηριστικές περιοχές.

(1) Το τμήμα ΟΑ που είναι η αρχική ακαριαία παραμόρφωση, συνήθως ελαστική.

(2) Το τμήμα ΑΒ όπου ο ρυθμός μεταβολής της παραμόρφωσης ε = de/dt συνεχώς μικραίνει. Το τμήμα αυτό της καμπύλης ονομάζεται πρωτογενές ή μεταβατικό στάδιο.

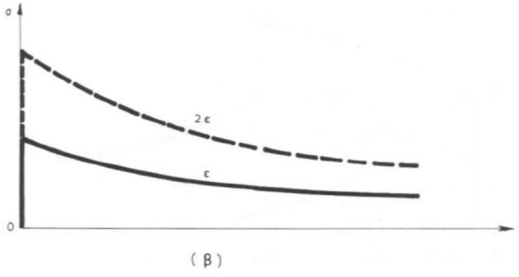
(3) Το τμήμα ΒΓ όπου ο ρυθμός μεταβολής της παραμόρφωσης είναι σχεδόν σταθερός. Το τμήμα αυτό της καμπύλης ερπυσμού ονομάζεται δευτερογενές ή σταθερό στάδιο.

(4) Το τμήμα ΓΔ όπου ο ρυθμός μεταβολής της παραμόρφωσης επιταχύνεται και το δοκίμιο οδηγείται σε θραύση. Το τμήμα αυτό ονομάζεται τριτογενές στάδιο.

Ο ερπυσμός γίνεται πιο έντονος, όσο το σταθερό φορτίο που επιβάλλουμε είναι μεγαλύτερο ή όσο η σταθερή θερμοκρασία, στην οποία πραγματοποιείται το πείραμα του ερπυσμού, είναι μεγαλύτερη.

5.12.2. Χαλάρωση

Κατά το πείραμα της χαλάρωσης, προκαλούμε ακαριαία παραμόρφωση στο δοκίμιο, την οποία διατηρούμε σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος (Εικ. 5.19(α)). Αν παρατηρήσουμε την τάση, θα δούμε ότι αυτή συνεχώς μικραίνει με το χρόνο, ενώ ταυτόχρονα μικραίνει και ο ρυθμός ελάττωσης της τάσης dσ/dt (Εικ. 5.19(β)). Ο ρυθμός μεταβολής της τάσης είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και του χρόνου.

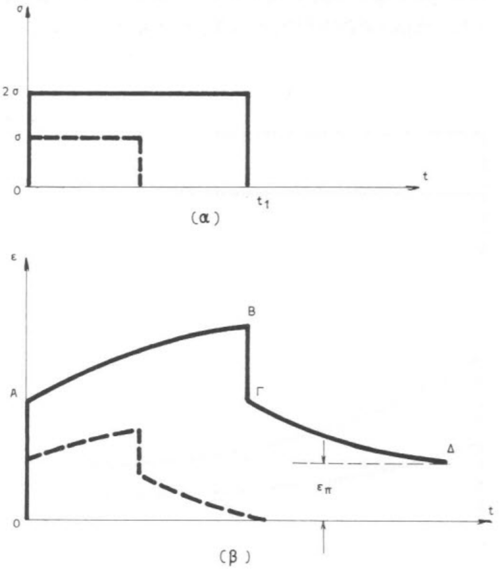


Εικ. 5.19. Καμπύλη χαλάρωσης.

5.12.3. Επανάταξη

Η επανάταξη συμβαίνει κατά την ακαριαία αποφόρτιση ενός δοκιμίου, που προηγουμένως βρισκόταν σε κατάσταση ερπυσμού ή χαλάρωσης.

Ας εξετάσουμε την περίπτωση ενός δοκιμίου, που βρίσκεται κάτω από την επίδραση σταθερής τάσης (Εικ. 5.20(α)) και κάποια χρονική στιγμή t1 αφαιρούμε την τάση. Εκείνο που θα παρατηρήσουμε στο αντίστοιχο διάγραμμα παραμόρφωσης - χρόνου (Εικ. 5.20(β)) είναι μια κατ' αρχήν απότομη μείωση της παραμόρφωσης, που όμως δε μηδενίζεται και στη συνέχεια μια βαθμιαία ελάττωσή της με συνεχώς μειούμενο ρυθμό. Η καμπύλη μεταβολής της παραμόρφωσης, είναι δυνατό να τείνει ασυμπτωματικά προς τον άξονα των χρόνων, οπότε το δοκίμιο επανακτά πλήρως τις αρχικές του διαστάσεις ή να τείνει ασυμπτωματικά σε κάποια τιμή ε_π, που είναι η μόνιμη παραμόρφωση που παραμένει στο δοκίμιο μετά το τέλος του πειράματος.



Εικ. 5.20. Καμπύλη επανάταξης.

Κατά τη λήψη αποτυπώματος εφαρμόζουμε σταθερή τάση, επομένως έχουμε το φαινόμενο του ερπυσμού (τμήμα ΑΒ Εικ. 20(β)). Κατά την αφαίρεση του αποτυπώματος από το στόμα, έχουμε απότομη αποφόρτιση και επομένως επανάταξη (τμήμα ΒΓΔ). Όπως βλέπουμε όμως από την καμπύλη, όσο μεγαλύτερη είναι η τάση που εφαρμόζουμε κατά τη φάση του ερπυσμού, τόσο μεγαλύτερη πιθανότητα υπάρχει να έχουμε παραμένουσα παραμόρφωση ε_π του υλικού, μετά την αποφόρτισή του. Επομένως, κατά τη λήψη των αποτυπωμάτων, πρέπει να εφαρμόζεται μικρή τάση, ώστε μετά την αποφόρτιση να μην έχουμε παραμένουσα πλαστική παραμόρφωση. (Διακεκομένη καμπύλη, Εικ. 5.20.).

Με όσα αναφέρθηκαν εξηγείται ακόμη, το γιατί θα πρέπει τα υδροκολλοειδή και ελαστικομερή υλικά να αφαιρούνται από το στόμα ταχύτατα, με μια κίνηση, ώστε να μειώνεται στο ελάχιστο η μόνιμη παραμόρφωσή τους.

Η μορφή της καμπύλης επανάταξης και το μέγεθος της παραμόρφωσης που πιθανόν παραμένει, εξαρτώνται από τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού και από την ένταση της φόρτισης. Για τα πολυμερή υλικά, στους παράγοντες αυτούς πρέπει να προστεθεί και ο βαθμός πολυμερισμού τους.

Το φαινόμενο της επανάταξης εμφανίζεται και στο βλεννογόνο του στόματος. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει πριν πάρουμε αποτύπωμα σε ασθενείς που έχουν ήδη οδοντοστοιχία, να αφήσουμε τον ασθενή λίγη ώρα χωρίς την οδοντοστοιχία του, ώστε να δοθεί ο χρόνος για την επανάταξη του βλεννογόνου.

Για τον ίδιο λόγο, δεν θα πρέπει να πιέζουμε το βλεννογόνο, κατά τη διάρκεια της λήψης του αποτυπώματος.

5.13. Ιξωδοελαστική συμπεριφορά

Το διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης δεν λαβαίνει υπόψη του την επίδραση που μπορεί να έχει ο χρόνος στην παραμόρφωση ενός υλικού, συσχετισμός που είναι πολύ σημαντικός, ιδιαίτερα στα υλικά που βρίσκονται κοντά στην υγρή κατάσταση. Σ' αυτές τις περιπτώσεις μετριέται η ταχύτητα της παραμόρφωσης.

Όταν ένα υλικό ρέει, τότε η προκύπτουσα διατμητική παραμόρφωση γ, είναι συνάρτηση τόσο της διατμητικής τάσης τ, όσο και του χρόνου t. Η συμπεριφορά των ιδανικών ρευστών διέπεται από το νόμο του Νεύτωνα για την ιξώδη ροή, που εκφράζεται από τη σχέση $r = n \cdot d\gamma/dt$ όπου ο συντελεστής n είναι το ιξώδες (viscosity). Τα ρευστά που υπακούουν στο νόμο αυτό, ονομάζονται νευτώνια ρευστά (newtonian liquids).

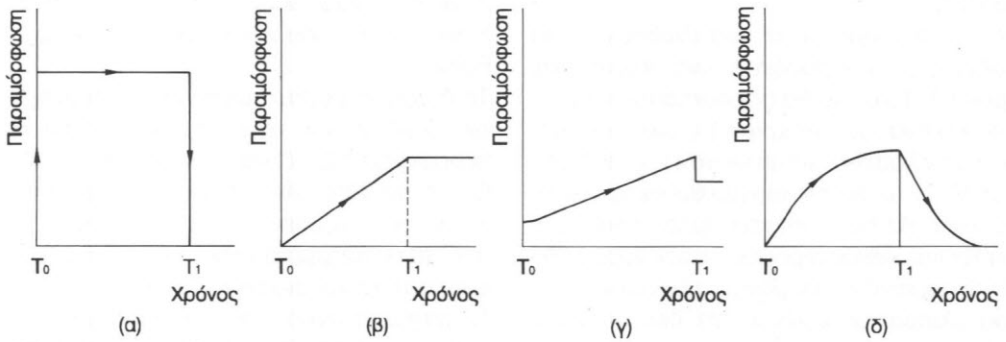
Προκειμένου να μελετήσουμε τη ρεολογική συμπεριφορά – τη μεταβολή των ιδιοτήτων σε συνάρτηση με το χρόνο – των υγρών, σχεδιάζουμε την καμπύλη τάσης-ταχύτητας παραμόρφωσης, είτε κάτω από σταθερή τάση (πείραμα ερπυσμού), είτε κάτω από καθορισμένη ταχύτητα παραμόρφωσης (πείραμα χαλάρωσης).

Για να κατανοήσουμε το συσχετισμό του χρόνου και ειδικότερα του ρυθμού με τον οποίο ασκείται μια τάση, με την παραμόρφωση που ακολουθεί, ας εξετάσουμε τα παρακάτω τέσσερα μηχανικά μοντέλα (Εικ. 5.21.).

Στο σχεδιάγραμμα (α) έχουμε ένα ιδεώδες ελατήριο, τέλειας, υποθετικά, ελαστικής συμπεριφοράς. Εάν σε χρόνο T_0 εφαρμοστεί μια τάση, το ελατήριο ανταποκρίνεται αμέσως, όπως φαίνεται από το διάγραμμα παραμόρφωσης-χρόνου και η παραμόρφωση αυτή παραμένει σταθερή με το χρόνο. Όταν σε χρόνο T_1 πάψει να ασκείται η τάση, το ελατήριο επανέρχεται ακριβώς στο αρχικό του σχήμα.

Στο σχεδιάγραμμα (β) ασκείται τάση σ' ένα ιδεώδες ιξώδες σύστημα ενός εμβόλου, που είναι βυθισμένο σ' ένα δοχείο γεμάτο με το ιξώδες υλικό. Όσο ασκείται η τάση, η παραμόρφωση που παρουσιάζεται είναι ευθέως ανάλογη με το χρόνο. Εάν σε χρόνο T_1 πάψει να ασκείται η τάση, δεν παρατηρείται καμιά πλέον αυξομείωση της παραμόρφωσης σε σχέση με το χρόνο.

Το σχεδιάγραμμα (γ) δείχνει τη συμπεριφορά ενός συστήματος που περιέχει το ελατήριο και το δοχείο με το έμβολο σε



Εικ. 5.21. α. Διάγραμμα ελαστικής συμπεριφοράς, β. διάγραμμα ιξώδους συμπεριφοράς, γ. και δ. διάγραμμα ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς.

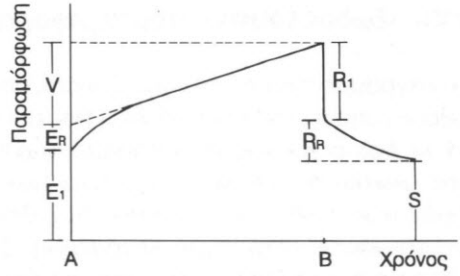
σειρά. Με την εφαρμογή της τάσης, εμφανίζεται μια στιγμιαία παραμόρφωση που οφείλεται στην ανταπόκριση του ελατηρίου. Στη συνέχεια, εμφανίζεται μια αργοπορημένη παραμόρφωση, ευθέως ανάλογη με το χρόνο, που οφείλεται στην αντίδραση του δοχείου. Εάν σε χρόνο T_1 πάψει να ασκείται η τάση, παρατηρείται μια στιγμιαία μερική επαναφορά και στη συνέχεια το σύστημα δεν παραμορφώνεται πλέον. Σ' αυτή την περίπτωση, το σύστημα εμφανίζει μόνιμη παραμόρφωση.

Το σχεδιάγραμμα (δ) αντιπροσωπεύει το ελατήριο και το δοχείο ενωμένα παράλληλα. Η εφαρμογή μιας τάσης, σ' αυτή την περίπτωση, έχει σαν αποτέλεσμα παραμόρφωση που δεν είναι ευθέως ανάλογη με το χρόνο (επίδραση δοχείου). Τελικά, η παραμόρφωση φτάνει σε μια σταθερή τιμή (επίδραση του ελατηρίου). Εάν σε χρόνο T_1 πάψει να ασκείται η τάση, παρατηρείται βαθμιαία επαναφορά, που είναι πλήρης (επίδραση του ελατηρίου).

Στην οδοντιατρική πράξη, τα υλικά παρουσιάζουν μια συμπεριφορά που είναι βασικά συνδυασμός αυτών των υποθετικών μοντέλων. Για παράδειγμα, τα ελαστικομερή αποτυπωτικά υλικά εμφανίζουν μια συμπεριφορά που αντιπροσωπεύεται από την εικόνα 5.22.

Ας υποθέσουμε ότι σ' ένα ιξωδοελαστικό πολυμερές εφαρμόζεται ένα φορτίο σε χρόνο Α. Το υλικό θα παρουσιάσει μια άμεση ελαστική ανταπόκριση E_1, μια καθυστερημένη ελαστική ανταπόκριση E_R και ιξώδη ροή V. Αν το φορτίο αφαιρεθεί σε χρόνο Β, το υλικό θα παρουσιάσει άμεση επαναφορά R_1 και καθυστερημένη επαναφορά R_R. Το S παριστάνει τη μόνιμη παραμόρφωση του υλικού, δεδομένου ότι δεν υπάρχει, σήμερα, κανένα αποτυπωτικό υλικό που να παρουσιάζει τέλεια επαναφορά.

Είναι φανερό, ότι τα μεγέθη E_1 και R_1 εκ-



Εικ. 5.22. Διάγραμμα ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς αποτυπωτικού υλικού.

φράζουν την καθαρά ελαστική συμπεριφορά του υλικού. Τα μεγέθη E_R και R_R εκφράζουν την ιξωδοελαστική συμπεριφορά, ενώ τα μεγέθη V και S δείχνουν την ύπαρξη ενός πλαστικού παράγοντα στη συμπεριφορά του υλικού. Το υλικό με την καλύτερη ελαστική συμπεριφορά, είναι εκείνο που τείνει να παρουσιάσει V και S ίσα με μηδέν. Άλλες μεταβλητές, όπως ο βαθμός πολυμερισμού ενός υλικού, είναι δυνατόν να επηρεάσουν την ιξωδοελαστική συμπεριφορά του.

Το ιξώδες είναι ένα μέτρο της εσωτερικής τριβής, που αναπτύσσεται μεταξύ των στρωμάτων του ρευστού κατά τη ροή του. Οι μονάδες μέτρησης του ιξώδους είναι N/m^2 X sec στο SI σύστημα μονάδων και poise στο CGS, όπου 1 poise = 10,1 N/m^2 X sec. Άλλη μονάδα είναι το C_P = 0,01 Poise.

Τα διάφορα ρευστά υλικά έχουν διαφορετικό ιξώδες, π.χ. το νερό έχει 1,01 C_P σε θερμοκρασία 20°C και η γλυκερίνη έχει 830 C_P στους 20°C. Ανάλογα με το πώς μεταβάλλεται το ιξώδες από το ρυθμό απόσχισης, τα υλικά χωρίζονται σε νευτώνια, ψευδοπλαστικά και διαστελλόμενα.

Τα νευτώνια υγρά, όπως το νερό ή το βενζόλιο, έχουν σταθερό ιξώδες, το οποίο δεν εξαρτάται από το βαθμό παραμόρφωσης. Στην οδοντιατρική ως νευτώνια χαρακτηρί-

ζονται ορισμένες κονίες.

Στα ψευδοπλαστικά υλικά το ιξώδες μειώνεται, όσο αυξάνει ο ρυθμός της απόσχισής τους. Ως παράδειγμα, αναφέρουμε ένα ελαστικομερές αποτυπωτικό υλικό. Κατά την ανάμιξη για την τοποθέτησή του στο δισκάριο, το ιξώδες του είναι υψηλό. Όταν το ίδιο υλικό το τοποθετήσουμε σε σύριγγα, η ρευστότητά του αυξάνεται και έχουμε ελάττωση του ιξώδους, που μπορεί να φτάσει και το δεκαπλάσιο του αρχικού. Αυτό γίνεται, γιατί με τη σύριγγα, κατά την πίεση του εμβόλου, έχουμε παραμόρφωση του υλικού με γρηγορότερο ρυθμό.

Στα διαστελλόμενα ρευστά συμβαίνει το αντίθετο. Όσο αυξάνεται η ταχύτητα παραμόρφωσης, τόσο αυξάνεται το ιξώδες. Τέτοιο υλικό είναι οι υγρές ρητίνες για βάσεις οδοντοστοιχιών. Μερικά από τα διαστελλόμενα υλικά γίνονται σχεδόν στερεά, όταν εφαρμοστεί έστω και μικρή δύναμη απόσχισης.

Το ιξώδες ενός υλικού εξαρτάται από τη θερμοκρασία και άλλοτε και από το χρόνο και την αντίδραση πήξης του υλικού.

Σε υλικό που δεν πήζει, το ιξώδες μειώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, ενώ δεν επηρεάζεται από το χρόνο.

Κατά τη ροή ενός ρευστού, δεν αποταμιεύεται ενέργεια σ' αυτό. Αντίθετα, όλη η ενέργεια καταναλίσκεται υπό μορφή θερμότητας.

Στην πράξη, τα περισσότερα υλικά παρουσιάζουν μηχανική συμπεριφορά, που είναι ενδιάμεση μεταξύ εκείνης του απολύτως ελαστικού στερεού και εκείνης του ιδανικού νευτώνιου ρευστού. Μια τέτοια συμπεριφορά ονομάζεται ιξωδοελαστική συμπεριφορά (viscoelastic behavior).

Στα περισσότερα οδοντιατρικά υλικά, στα οποία η στερεοποίηση αρχίζει αφού αναμιχθούν τα συστατικά τους, το ιξώδες αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Το στοιχείο αυτό, είναι που καθορίζει τον ωφέλιμο χρόνο ή χρόνο εργασίας του υλικού.

Το φύραμα ZnO δεν αλλάζει ιξώδες όσο βρίσκεται στην πλάκα ανάμιξης, αν διατηρηθεί σε περιβάλλον χωρίς υγρασία και σε σταθερή θερμοκρασία. Αντίθετα, μετά την τοποθέτησή του στο στόμα, το ιξώδες αυξάνεται σχετικά γρήγορα, γιατί η αντίδραση πήξης επιταχύνεται με την ύπαρξη υγρασίας και την αύξηση της θερμοκρασίας (Πιν. 5.8.). Άρα, εδώ η ρευστότητα εξαρτάται από τη φύση της αντίδρασης πήξης, από τη θερμοκρασία και από την υγρασία.

Τελικά, επειδή η θερμοκρασία επηρεάζει, στις περισσότερες περιπτώσεις το ιξώδες, κυρίως κατά την ανάμιξη των κονιών και για να έχουμε περισσότερο ωφέλιμο χρόνο,

Πίνακας 5.8. Τιμές ιξώδους διαφόρων οδοντιατρικών υλικών.

Υλικά	Ιξώδες (σε Cp)		Θερμοκρασία
Κονία φωσφ. ψευδαργύρου	43.200	•	18°C
	94.700	•	25°C
Πολυκαρβοξυλική κονία	101.000	•	18°C
	109.800	•	25°C
Άγαρ-Άγαρ	281.000		45°C
Αλγινικό	252.000	+	37°C
Γύψος αποτυπωτική	23.800		37°C
Πολυσουλφίδια light	109.000	±	36°C
	57.200	+	37°C
heavy	1.360.000		36°C
Σιλικόνες light	63.400	±	36°C
	95.000	+	37°C
regular	420.000	+	36°C
ZnOE	99.600	+	37°C
Υδράργυρος	1.554		20°C
Νερό	1.000		20°C
Υγρές ρητίνες	67-575		23°C

• 45 sec μετά την ανάμιξη
\+ 1.5 min από την αρχή της μίξης
± 2 min από την αρχή της μίξης

λέμε ότι η ανάμιξη πρέπει να γίνεται, εκτός των άλλων και σε κρύες πλάκες.

5.14. Φυσικές ιδιότητες οδοντικών ιστών

Πολλές από τις μηχανικές ιδιότητες των ανθρώπινων οδοντικών ιστών έχουν μετρηθεί, αλλά τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές από ερευνητή σε ερευνητή. Χωρίς αμφιβολία, οι διαφορές οφείλονται στις τεχνικές δυσκολίες που εμφανίζονται κατά την κατασκευή και τον έλεγχο δοκιμίων τόσο μικρών, που σε ορισμένες περιπτώσεις έχουν μήκος μικρότερο από 1mm.

Στον πίνακα 5.9. αναγράφονται τα αποτελέσματα μιας έρευνας. Δεδομένου ότι, οι δυνάμεις που επιδρούν κατά τη μάσηση είναι μάλλον δυναμικής παρά στατικής φύσης, στον πίνακα έχει προσδιοριστεί και το μέτρο ελαστικής ενέργειας.

Παρά το γεγονός, ότι τα στοιχεία του πίνακα 5.9. παρουσιάζουν τις τιμές που ισχύουν για την οδοντίνη και για την αδαμαντίνη να κυμαίνονται, ανάλογα με τον τύπο δοντιού, πιθανότατα οι διακυμάνσεις αυτές ανάμεσα στα μεμονωμένα δόντια, οφείλονται κυρίως σε διαφορές μετρήσεων, ανάλογα με τη δομή κάθε δοντιού, παρά σε πραγματικές διαφορές ανάμεσα στα δόντια των διαφορετικών ομάδων (π.χ. ανάμεσα στους κυνόδοντες και τους γομφίους). Εν τούτοις, είναι δυνατόν οι ιδιότητες της αδαμαντίνης να διαφέρουν μέχρις ενός σημείου, ανάλογα με τη θέση που η ουσία αυτή κατέχει στο δόντι. Η αδαμαντίνη του φύματος, λόγου χάρη, είναι ισχυρότερη από την αδαμαντίνη στην όμορη επιφάνεια του δοντιού. Επίσης, οι ιδιότητες διαφέρουν ανάλογα με την ιστολογική δομή. Για παράδειγμα, η αδαμαντίνη είναι ανθεκτικότερη στη σύνθλιψη, όταν η δύναμη που εφαρμόζεται είναι παράλληλη προς τη φορά των πρισμάτων, παρά όταν είναι κάθετη. Αντίθετα, οι ιδιότητες της οδοντίνης φαίνονται να είναι ανεξάρτητες από τη δομή της και τη φορά των θλιπτικών τάσεων.

Σε δυνάμεις εφελκυσμού, η οδοντίνη είναι κατά πολύ ανθεκτικότερη (7500 psi) από την αδαμαντίνη (1500 psi). Παρά το γεγο-

Πίνακας 5.9. Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων οδοντικών ιστών (σε θλιπτικές τάσεις).

Δόντι	Δομή	Μέτρο ελαστικότητας psi x 10^5	Όριο αναλογίας psi	Μέτρο ελαστ. ενέργειας lb/in^3	Αντοχή psi
Γομφίος	Οδοντίνη	17	21,500	136	44,200
	Αδαμαντίνη (φύμα)	67	32,500	79	37,800
Προγόμφιος	Οδοντίνη	20	21,200	112	36,000
	Αδαμαντίνη	–	–	–	–
Κυνόδοντας	Οδοντίνη	20	20,300	103	40,100
	Αδαμαντίνη (φύμα)	69	28,200	58	41,800
Τομέας	Οδοντίνη	19	18,000	85	33,700

νός, ότι η αντοχή της αδαμαντίνης και της οδοντίνης σε θλιπτικές τάσεις είναι παραπλήσια, η αδαμαντίνη έχει υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας και όριο αναλογίας απ' ό,τι η οδοντίνη.

Μεγαλύτερη τιμή μέτρου ελαστικότητας για την αδαμαντίνη, σημαίνει και χαμηλότερο μέτρο ελαστικής ενέργειας.

Για τον προσδιορισμό των δυνάμεων που αναπτύσσονται κατά τη μάσηση, έχουν γίνει πολυάριθμες έρευνες. Επειδή, όμως, οι δυνάμεις αυτές είναι δυναμικής και όχι στατικής φύσης, είναι δύσκολο να μετρηθούν. Έχει αναφερθεί π.χ. μια μέση τιμή 77 Kg (170 lb), ενώ υπάρχουν σημαντικές διαφορές ανάλογα με την περιοχή του στόματος και από άτομο σε άτομο.

Οι τιμές κυμαίνονται:

Στην περιοχή των γομφίων, από 41 μέχρι 91 Kg.

Στην περιοχή των προγομφίων, από 23 μέχρι 46 Kg.

Στην περιοχή των κυνοδόντων, από 14 μέχρι 34 Kg.

Στην περιοχή των τομέων, από 9 μέχρι 25 Kg.

Γενικά, οι τιμές εμφανίζονται υψηλότερες στους άντρες απ' ό,τι στις γυναίκες και σε νεαρά άτομα απ' ό,τι σε παιδιά. Εάν, στην κορυφή ενός φύματος και σε επιφάνεια 0.39 cm^2, εφαρμοστεί μια δύναμη 77 Kg, η τάση π.χ. που αναπτύσσεται είναι 1969 Kg/cm^2. Αν η επιφάνεια είναι μικρότερη, τότε η τάση θα είναι αναλογικά μεγαλύτερη.

Χωρίς αμφιβολία, οι στιγμιαίες δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά τη μάσηση, είναι πολύ μεγαλύτερες απ' αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Μερικές φορές, είναι δυνατό να κόψουμε με τα δόντια μας ασυναίσθητα πολύ σκληρή τροφή (π.χ. κόκκαλο), ενώ το ίδιο είναι σχεδόν αδύνατον, αν το επιχειρήσουμε συνειδητά. Φυσιολογικά, οι δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά το δάγκωμα των τροφών απορροφώνται, όχι μόνο από τα δόντια αλλά και από την τροφή. Η κατασκευή του δοντιού αποτελεί, κατά κάποιο τρόπο, ένα θαύμα μηχανικής, γιατί χάρη σ' αυτήν το δόντι είναι σε θέση να απορροφά τόσο μεγάλη κρουστική ενέργεια.

Η αδαμαντίνη είναι ψαθυρή ουσία που έχει, συγκριτικά με την οδοντίνη, υψηλό μέτρο ελαστικότητας, υψηλό όριο αναλογίας και χαμηλό μέτρο ελαστικής ενέργειας. Παρόλ' αυτά, όταν η αδαμαντίνη υποστηρίζεται από την οδοντίνη, η οποία έχει την ικανότητα να παραμορφώνεται ελαστικά, τα δόντια σπάνια σπάζουν σε μια ομαλή σύγκλειση.

Η αρχή της υποστήριξης ενός ψαθυρού υλικού με πλαστικό, που αποσκοπεί στην αύξηση της ανθεκτικότητας του πρώτου στην επίδραση βάρους, είναι γνωστή στη μηχανική.

Στον πίνακα 5.10. παρουσιάζονται οι ιδιότητες μερικών οδοντιατρικών υλικών απέναντι στις θλιπτικές δυνάμεις. Όπως φαίνεται από τον πίνακα, μόνο τα μεταλλικά υλικά (αμάλγαμα, χρυσόκραμα) πλησιάζουν τις ιδιότητες του δοντιού. Παρά το γεγονός, ότι το μέτρο ελαστικής ενέργειας του χρυσοκράματος (του πίνακα 5.10.) είναι χαμηλότερο από εκείνο των άλλων υλικών του πίνακα, το χρυσόκραμα αντιδρά ικανοποιητικά στις μασητικές δυνάμεις, λόγω της μεγάλης του αντοχής, η οποία οφείλεται στο σχετικά μεγάλο όριο αναλογίας και τον υψηλό βαθμό ολκιμότητας που διαθέτει. Όταν το χρυσόκραμα υφίσταται μεγάλες τάσεις, τείνει μάλλον να παραμορφωθεί παρά να σπάσει.

Το αμάλγαμα έχει μεγαλύτερο μέτρο ελαστικής ενέργειας από το χρυσό, αλλά είναι ψαθυρό υλικό και στις μεγάλες τάσεις τείνει μάλλον να σπάσει, παρά να παραμορφωθεί.

Πίνακας 5.10. Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων επανορθωτικών οδοντιατρικών υλικών σε θλιπτικές τάσεις*

Υλικά	Μέτρο του Young (psi x10^5)	Όριο αναλογίας (psi)	Μέτρο ελαστικής ενέργειας (lb/in^3)	Αντοχή (psi)
Ρητίνη εμφράξεων	2.7	6,400	76	11,000
Ψευδαργυρο-φωσφορική κονία	13	8,600	28	12,000
Αμάλγαμα	20	30,000	225	57,800
Πυριτική κονία	24	16,400	56	23,000
Κράμα χρυσού για ένθετα (μέτριας σκληρότητας)	113	24,100	26	–

* Από Stanford, Wiegel, Paffenbarger and Sweeney J.A.D.A., June, 1960.

5.15. Κριτήρια για την επιλογή των οδοντιατρικών επανορθωτικών υλικών

Οι τιμές των φυσικών ιδιοτήτων των οδοντιατρικών υλικών και των οδοντικών ιστών, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία, έχουν προκύψει από δοκιμές σε δοκίμια με ειδικό σχήμα και κάτω από τάσεις που δεν είναι όμοιες με αυτές που αναπτύσσονται στη στοματική κοιλότητα, κατά τον πολύπλοκο μηχανισμό της μάσησης. Γεννιέται, λοιπόν, το ερώτημα, κατά πόσον οι βιβλιογραφικές αυτές αναφορές μπορούν να ληφθούν υπ' όψη κατά την επιλογή των οδοντιατρικών υλικών. Ο μηχανικός, ο οποίος κάνει χρήση παρόμοιων κριτηρίων, π.χ. για την κατασκευή μιας γέφυρας, έχει το πλεονέκτημα έναντι του οδοντίατρου, να γνωρίζει τουλάχιστον κατά προσέγγιση τις τάσεις που μπορεί να επιδράσουν στην κατασκευή του. Επιπλέον, πολλαπλασιάζει πάντοτε τις αναμενόμενες τάσεις, μ' ένα «συντελεστή ασφαλείας» ώστε η κατασκευή να μπορεί ν' αντέξει, μέχρις ενός ορίου, την υπερφόρτωση.

Δυστυχώς, ο οδοντογιατρός δεν μπορεί να γνωρίζει το μέγεθος των μασητικών δυνάμεων τόσο καλά, ώστε να μπορεί να προβλέπει τις ακριβείς τάσεις που θα αναπτυχθούν σε μια οδοντιατρική εργασία. Τη γνώση αυτή μπορεί να του την προσφέρει η συγκριτική παρατήρηση των αποτελεσμάτων, σε σχέση με τις τιμές των φυσικών ιδιοτήτων, που λαμβάνονται κατά τις δοκιμές με δοκίμια. Για παράδειγμα, αν ένα ορισμένο χρυσόκραμα έχει δοκιμαστεί με επιτυχία για μακρύ χρονικό διάστημα, είναι λογικό να θεωρηθεί ικανοποιητικό για χρήση. Στη συνέχεια, οι τιμές όλων των ιδιοτήτων αυτού του κράματος μπορούν να προσδιοριστούν σε δοκίμια και να χρησιμεύσουν σαν κριτήρια για άλλα υλικά που προορίζονται για την ίδια χρήση.

Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες χρησιμεύουν επίσης και σαν κριτήριο για την αλλαγή προσθετικών εργασιών που δεν ανταποκρίθηκαν στις δυνάμεις της μάση-

σης. Η διαπίστωση, π.χ. από τον οδοντογιατρό, ότι η πρόσθεση ενός ασθενούς έχει υποστεί μόνιμη παραμόρφωση, προφανώς εξ αιτίας των υπερβολικών τάσεων που ασκήθηκαν κατά τη μάσηση, επιβάλλει την κατασκευή μιας νέας πρόσθεσης, από κράμα που να διαθέτει υψηλότερο όριο διαρροής από το προηγούμενο. Το ίδιο συμβαίνει, εάν παρατηρηθεί αποτριβή των μαστικών σημείων επαφής μιας πρόσθεσης. Η αντικατάσταση πρέπει να γίνει από κράμα που να διαθέτει μεγαλύτερο βαθμό σκληρότητας.

Πάνω σ' αυτές τις βάσεις έχουν στοιχειοθετηθεί οι προδιαγραφές των διαφόρων οργανισμών τυποποίησης. Με βάση αυτές τις προδιαγραφές, ο οδοντογιατρός είναι σε θέση να προδικάσει σε μεγάλο βαθμό, αν το υλικό που πρόκειται να χρησιμοποιήσει θα ανταποκριθεί στις απαιτήσεις του, εφόσον βέβαια χρησιμοποιηθεί σωστά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αδάμ Αριστοτέλης.: Οδοντιατρικά υλικά. Γ. Παρισιάνος, **1973.**

Albigés and Coin A.: Resistance des Materiaux Appliquée Dexiéme Ed. Eyrolles, Paris. **1975.**

Anderson D.J. and Picton D.C.A.: Masticatory stresses in normal and modified occlusion, J.Dent. Res. 37:312, **1958.**

Beer F.P. and Johnson E.R.: Mechanics of Materials, Van Nostrand Reinhold Co, London, **1973.**

Beliuzzi O.: Traité de resistance des matériaux 1 Eyrolles Paris, **1967.**

Budynas - R.G.: Adnanced Strength and Applied Stress Analysis, Mc Graw - Hill, New York, **1977.**

Callandreau E.: Problémes de resistance des matériaux anec leurs solutions, Editions Albin Michel Paris, **1966.**

Case J. and Chilver A.H.: Strength Structures, Edward Aruold, London, **1971.**

Γδούτος Ε.Ε.: Θεωρία ελαστικότητας και αντοχή των υλικών. Εκδόσεις Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη **1979.**

Γεωργικόπουλος Κ., Μπιτσάκος Λ.Ι.: Τεχνική μηχανική, Τόμος Γ΄. Αντοχή των υλικών, Αθήνα **1967.**

Combe E.C.: Notes on dental materials. 3rd ed. Churchill, Livingstone, Edinburg - London - New York, **1977.**

Craig R.: Restorative dental materials. Sixth edition, C.V. Mosby Company, London **1980.**

Craig R.G., Peyton F.A. and Johnson D.W.: Compressive properties of enamel, dental cements and gold, J. Dent. Res. 40: 936, **1961.**

DIN: Taschenbuch 19, Material prüfnormen für metallische Werkstoffe, Beuth - Vertrieb, 6 Aufl. **1973.**

Dorsch P.: Measurements and calculations of stresses in metal - ceramic systems. J. Thermal Anal 21: 89, **1981.**

Eichner K.: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Band 1. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg **1981.**

Eschenauer H., Schnell W.: Elastizitastheorie I., Grundlagen, Scheiben and Platten. Wissenschatts Verlag, Manheim; Wien; Zirocj. Bibliographisches Institut, **1981.**

Feodosyev V.: Strength of Materials, Mir Puplishers, Moscow, **1976.**

Θεοχάρης Π.: Πειραματική αντοχή των υλικών. Έκδοσις Ε.Μ.Π. Αθήναι **1975.**

Godwin W.C., Koran A. and Craig R.G.: Evaluation of the dynamic and statik physical properties of mouth protectors, J. Dent. Res. 53 (Special Issue): 67, **1974.**

Greven E.: Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung für techn, Berufe, Handwerk und Technik, 7 Aufl. **1974**.

Καφούσιας Κ. Ν.: Οι επιπτώσεις των επανειλημμένων χύσεων κράματος χρυσοπλατίνας πάνω στη σύνθεση και τις μηχανικές του ιδιότητες. Διατριβή για διδακτορία. Αθήνα **1980**.

Καφούσιας Κ. Ν.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984**.

Καφούσιας Κ. Ν., Σταθόπουλος Α. Απ.: Οδοντιατρικά κράματα στην Ακίνητη Προσθετική. Συγχ. Οδοντ. Τόμος Α, 39-48, **1980**.

Κερμανίδης Θ.: Αντοχή Υλικών. Εκδόσεις Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη **1983**.

Knischewski/Rau.: Werkstoffkunde: Metalle Verlag Neuer Merkur. München, **1981**.

Κονοφάγος Κ.: Μεταλλογνωσία. Τόμος 1. Τα μέταλλα. Πρώτη έκδοση. Αθήναι **1964**.

Kühl W.: Prüfung der mechanischen Eigenschaften bei den Legierungen Degulor B, S, C, M und Duallor G im Gusszustand, Zahnärztl Welt 61: 536, **1960**.

Laroze S.: Resistance des matériaux et Structures Tome 1,2, Eyrolles - Masson, Paris, **1974**.

Λιάνης Γ.: Μηχανική παραμορφωσίμων σωμάτων και αντοχή υλικών, Θεσσαλονίκη **1977**.

Μητσόπουλος Α.: Νεώτεραι απόψεις περί των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών και σχέσεις αυτών προς τα οδοντιατρικά υλικά. Οδοντιατρική, τόμος 11, 134-142, **1978**.

Μυλωνάς Κ.: Μηχανική παραμορφωτών σωμάτων I, II, Αθήνα **1982**.

O'Brien W. and Ryge G.: An Outline of Dental Materials and their Selection W.B. Saunders Co., Philadelphia, **1978.**

Παπαδημητρίου Γ.: Οι μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων με βάση τη θεωρία των διαταραχών. Σημειώσεις από τις παραδόσεις στο μάθημα «Μεταλλογνωστικά θέματα». Αθήναι, **1979**.

Postel E., Wittenburg J.: Technische Mechanik. Band 2: Festigkeitslehre Wiss/Idy. Manheim; Wien, Zürich, Bibliographisches Institut, **1981**.

Phillips R.: Skinner's Science of Dental Materials. 7th Edition, W.B. Saunders Co. Philadelphia **1973**.

Saada A. S.: Elasticity - Theory and Applications, Pergamon Press, New York **1974**.

Sayir M., Ziegler H.: Mechanic 2. Festigheitslehre Birkhäuser Verlag. Basel Boston. Stuttgart **1984**

Schottly H.: Praktische Metallprüfung, G. Westerman, Braunschweig, **1953**.

Smith D.C. and Cooper W.E.G.: The determination of shear strength - a method using a micropunch apparatus, Br. Dent. J. 130: 333, **1971**.

Σταθόπουλος Α. Απ.: Θερμικές κατεργασίες μετάλλων - κραμάτων. Οδοντιατρική Τόμος Γ', 79-87 **1977**.

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Σταθόπουλος Α. Απ., Καφούσιας Κ. Ν.: Μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων. Συγχ. Οδοντ., Τόμος Α΄, 201-207, **1977**.

Timoshenko S.P. and Gere J.M.: Mechanics of Materials, Van Nostrand Reinhold Co. London **1973.**

Titelman A.S. and Mc Evily A.J. Jr.: Fracture of structural materials, New York, John Wiley & Sons, Inc. p.p. 653-661, **1967**.

Τσαμάσφυρος Γ., Παπανικολάου Γ.: Μηχανική παραμορφωσίμων στερεών Τόμος I.

Tylman S.D.: Relationship of the structural design of dental bridges to their supporting tissues, Int. Dent. J. 13: 303, **1963.**

Wagner E.: Über Zweckmässige Werkstoffe für Brückenarbeiten, Dtsch. Zahnärztl Z. 20: 173, **1965.**

Ugural A.C. and Fenster S.K.: Adnanced Strength and Applied Elasticity. E. Arnold, London **1981**.

Weikart P.: Leitfaden der zahnärtzlichen Werkstoffkunde, Carl Hanser, Verlag. München **1950**.

Yurkstas A. and Curby W.A.: Force analysis of prosthetic appliances during function, J. Prosthet Dent. 3: 82, **1953**.

6. Ιδιότητες επιφάνειας

6.1. Επιφανειακή τάση - επιφανειακή ενέργεια

Ας υποθέσουμε ότι μέσα σε ένα δοχείο υπάρχει ένα υγρό (Εικ. 6.1.). Μεταξύ των μορίων του υγρού αναπτύσσονται δυνάμεις έλξης, οι οποίες είναι δυνάμεις Van der Waal's. Οι δυνάμεις αυτές, για τα μόρια του υγρού που βρίσκονται στο εσωτερικό του δοχείου, ισορροπούν μεταξύ τους, άρα η συνισταμένη τους θα είναι ίση με μηδέν. Αντίθετα, για τα μόρια που βρίσκονται στην επιφάνεια η συνισταμένη των δυνάμεων έχει φορά προς το εσωτερικό του υγρού, γιατί οι δυνάμεις που ασκούνται σ'αυτά προέρχονται μόνο από το εσωτερικό του υγρού και από τα γειτονικά μόρια.



Εικ. 6.1. Σχηματική παράσταση, η οποία ερμηνεύει την επιφανειακή ενέργεια των σωμάτων.

Η εσωτερική αυτή τάση (συνισταμένη των δυνάμεων), η οποία ονομάζεται επιφανειακή τάση (surface tension), δείχνει το μέτρο της συνοχής των μορίων του υγρού και δρα στην επιφάνεια των υγρών ως ελαστική μεμβράνη, η οποία προσπαθεί να ελαττώσει την επιφάνειά τους.

Τα μόρια που είναι στην επιφάνεια για να φτάσουν μέχρις εκεί, από το εσωτερικό του υγρού, πρέπει να καταναλώσουν έργο, έτσι ώστε να υπερνικήσουν τη δύναμη που εμφανίζεται μόλις αυτά φτάσουν στην επιφάνεια και η οποία τα έλκει προς το εσωτερικό. Άρα, τα μόρια της επιφάνειας έχουν δυναμική ενέργεια, η οποία δεν μπορεί να εξουδετερωθεί από την ενέργεια των άλλων εσωτερικών μορίων. Η ενέργεια αυτή ονομάζεται επιφανειακή ενέργεια (surface energy). Είναι φανερό, ότι όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του υγρού, τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή ενέργεια. Αν F είναι η επιφανειακή ενέργεια, S η επιφάνεια και γ η επιφανειακή τάση, έχουμε τη σχέση $F = \gamma . S^*$.

---

* Μονάδες

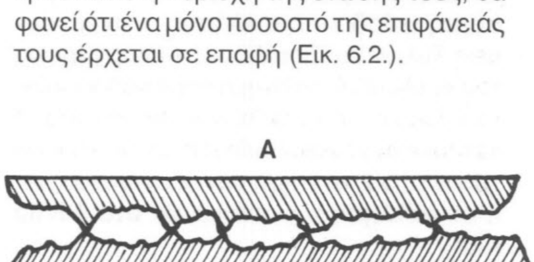
$$\gamma = \frac{erg}{cm^2} = \frac{dyn}{cm} = g \cdot s^{-2}$$

Η επιφανειακή τάση είναι μια ιδιότητα, η οποία εμφανίζεται τόσο στα υγρά όσο και στα στερεά σώματα.
Η επιφανειακή τάση δρα ως ελαστική μεμβράνη, που έχει την τάση να ελαττώσει την επιφάνεια των μορίων του υγρού. Αυτό γίνεται γιατί όλα τα σώματα, υπακούοντας στο δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, προσπαθούν να υποβαθμιστούν ενεργειακά. Η ενεργειακή αυτή υποβάθμιση επιτυγχάνεται με την ελάττωση της επιφάνειας, δηλαδή με την ελάττωση του αριθμού των μορίων που βρίσκονται στην επιφάνεια. Συνέπεια αυτού είναι, ότι τα υγρά τείνουν να πάρουν σφαιρικό σχήμα, γιατί όπως είναι γνωστόν, το σχήμα αυτό έχει τη μικρότερη επιφάνεια για τον ίδιο όγκο.
Στα στερεά η επιφανειακή τάση είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο περισσότερες είναι οι ανωμαλίες της επιφάνειάς τους. Η ελάττωση της επιφάνειας των στερεών δεν είναι τόσο εύκολη όπως στα υγρά, γιατί δεν είναι εύκολη η μετακίνηση των κόκκων, ώστε να αποκτήσουν σφαιρικό σχήμα. Για να γίνει κάτι τέτοιο, απαιτείται πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα και αυξημένη θερμοκρασία. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται γήρανση του υλικού.
Η επιφανειακή ενέργεια, όμως, εξαρτάται από την επιφανειακή τάση που μπορεί εδώ να ελαττωθεί, αν το στερεό προσλάβει ξένα σώματα, όπως αέρια ή διαλυμένα μόρια ή ιόντα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται προσρόφηση (absorption) και περιορίζεται όπως είναι φυσικό στις επιφανειακές στοιβάδες.
Η προσροφητική ικανότητα ενός υλικού εξαρτάται από την επιφανειακή του τάση, η οποία μπορεί να ελαττωθεί με διάφορες ουσίες, όπως οι λιπαρές ή πρωτεϊνικής φύσης ουσίες, με τη δημιουργία οξειδίων στις μεταλλικές επιφάνειες, με την υγρασία κ.λπ.

Στην οδοντιατρική πρέπει πάντα να υπάρχει καλή συνάφεια μεταξύ των δοντιών και των υλικών των διαφόρων αποκαταστάσεων. Το πλύσιμο με νερό ή καλύτερα με υπεροξείδιο του υδρογόνου μιας κοιλότητας ή ενός κολοβώματος ή η επάλειψη με διάφορες πτητικές ουσίες ή όχι και το στέγνωμα στη συνέχεια με αέρα, αποβλέπει αφενός στην απομάκρυνση των ξεσμάτων, τα οποία δημιουργούνται κατά την κοπή των οδοντικών ιστών και αφετέρου στην αύξηση της επιφανειακής ενέργειας, για την καλύτερη συνάφεια των διαφόρων υλικών στους οδοντικούς ιστούς. Η ελάττωση της επιφανειακής τάσης των μετάλλων, μετά από προσρόφηση αερίων, αντιμετωπίζεται με θέρμανση του μετάλλου (ανόπτηση για απαερίωση).
Κατά τη συγκόλληση δύο μεταλλικών επιφανειών στο εργαστήριο, η απομάκρυνση των οξειδίων, από τις επιφάνειες που θα συγκολληθούν, γίνεται με τη χρήση του βόρακα. Ο βόρακας έχει την ιδιότητα να απομακρύνει τα οξείδια από τις επιφάνειες που πρόκειται να συγκολληθούν, οπότε αυξάνεται η επιφανειακή τους τάση και επιτυγχάνεται καλύτερη διαβροχή των επιφανειών από τη ρευστή κόλληση.
Ο άργυρος, η πλατίνα και ο χρυσός, καθώς και όλα τα άλλα μέταλλα τα οποία έχουν μεγάλη επιφανειακή ενέργεια, απορροφούν εκλεκτικά οξυγόνο. Η δύναμη της σύνδεσης αυτού του προσροφούμενου οξυγόνου στην επιφάνεια των μετάλλων ποικίλλει και εξαρτάται κυρίως από την ηλεκτροθετικότητα του μετάλλου. Η σύνδεση του οξυγόνου με το χρυσό και την πλατίνα είναι ασθενής, γιατί περιορίζεται στη δημιουργία δευτερεύοντα δεσμού. Αντίθετα, ο άργυρος συνδέεται ισχυρά με το οξυγόνο, αναπτύσσοντας χημικό δεσμό (ετεροπολικός).

6.2. Συνοχή και συνάφεια

Αν φέρουμε σε επαφή δύο φύλλα καθαρού χρυσού, θα παρατηρήσουμε ότι μεταξύ τους αναπτύσσεται μια ελκτική δύναμη, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την προσκόλληση του ενός φύλλου στο άλλο. Το φαινόμενο της προσκόλλησης αυτής, το οποίο οφείλεται στην ανάπτυξη δυνάμεων έλξης μεταξύ των ομοειδών μορίων του χρυσού, λέγεται συνοχή, οι δε ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των στοιχειωδών σωματιδίων (μορίων - ιόντων - ατόμων), όταν δύο επιφάνειες έρθουν σε επαφή, ονομάζονται δυνάμεις συνοχής.
Το φαινόμενο της συνοχής των μορίων ενός σώματος είναι έντονο στα στερεά, αλλά εμφανίζεται και στα ρευστά σώματα. Στα αέρια δεν υπάρχει συνοχή των μορίων.
Αν έρθουν σε επαφή οι επιφάνειες δύο διαφορετικών υλικών, είναι δυνατόν, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, να αναπτυχθούν δυνάμεις έλξης μεταξύ τους και να προσκολληθούν. Το φαινόμενο ονομάζεται συνάφεια, η δε δύναμη η οποία χρειάζεται για να διαχωρίσει κανείς δύο διαφορετικά σώματα, όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή, ονομάζεται δύναμη συνάφειας.
Επομένως, μεταξύ των στοιχειωδών σωματιδίων δύο όμοιων σωμάτων, όταν αυτά έρθουν σε επαφή, αναπτύσσονται δυνάμεις συνοχής, ενώ μεταξύ δύο διαφορετικών σωμάτων που βρίσκονται σε επαφή αναπτύσσονται δυνάμεις συνάφειας.
Οι δυνάμεις έλξης, οι οποίες αναπτύσσονται κατά την εμφάνιση του φαινομένου της συνοχής και της συνάφειας, είναι δυνάμεις Van der Waal's. Έτσι, κατά την επαφή των δύο επιφανειών εμφανίζεται κατ' αρχήν δευτερεύων δεσμός (Van der Waal's) και στη συνέχεια, στα στερεά κυρίως, αναπτύσσονται ιοντικοί ή ατομικοί δεσμοί, ενώ στα υγρά και τα άμορφα κυριαρχούν οι δευτερεύοντες δεσμοί.
Στις δυνάμεις Van der Waal's οφείλεται η συνοχή του μοριακού πλέγματος των στερεών και η εμφάνιση της επιφανειακής τάσης στα υγρά και τα στερεά.
Συνάφεια είναι δυνατό να αναπτυχθεί μεταξύ στερεών, υγρών ή και μεταξύ στερεού και υγρού.
Η συνάφεια μεταξύ δύο στερεών εξαρτάται από το μέγεθος των επιφανειών, οι οποίες έρχονται σε επαφή και από τη μεταξύ τους απόσταση. Αν η απόστασή τους είναι μεγαλύτερη από 1 - 2 Å, η δύναμη έλξης μεταξύ των επιφανειών είναι πάρα πολύ μικρή ή και ανύπαρκτη. Μια τέτοια μικρή απόσταση προϋποθέτει απόλυτα λεία επιφάνεια, πράγμα το οποίο συμβαίνει στη φύση μόνο σε κρυσταλλικό επίπεδο, εξηγώντας έτσι τη δημιουργία των στερεών σωμάτων.
Λεπτότατη στοιβάδα υγρού πάχους 0,1 μm είναι αρκετή, για να εξουδετερώσει τη δύναμη συνάφειας δύο λείων επιφανειών.
Στην πράξη, το κενό που μπορεί να επιτευχθεί μεταξύ δύο επιφανειών, μετά την τελειότερη λείανση, είναι της τάξης των 250 Å.
Έτσι, αν δύο λείες μεταλλικές επιφάνειες έρθουν σε επαφή και παρατηρηθεί στο μικροσκόπιο η περιοχή της ένωσής τους, θα φανεί ότι ένα μόνο ποσοστό της επιφάνειάς τους έρχεται σε επαφή (Εικ. 6.2.).



Εικ. 6.2. Σχηματική παράσταση των ανωμαλιών που παρουσιάζουν οι επιφάνειες επαφής δύο στερεών σωμάτων.

Στα σημεία στα οποία υπάρχει επαφή, αναπτύσσονται δυνάμεις έλξης. Αν τα κενά, τα οποία υπάρχουν μεταξύ των σημείων που έρχονται σε επαφή, ξεπερνούν τα 7 μm, η αναπτυσσόμενη μεταξύ των δύο επιφανειών δύναμη συνάφειας είναι ελάχιστη. Η αύξηση της δύναμης συνάφειας, μεταξύ των δύο αυτών επιφανειών, επιτυγχάνεται με την παρεμβολή υγρού (εφ' όσον το υγρό διαβρέχει την επιφάνεια του στερεού), που έχει σκοπό να συμπληρώσει τα κενά και έτσι να εξομαλύνει τις επιφάνειες, οπότε θα υπάρξει μεγαλύτερη επαφή, άρα και μεγαλύτερη συνάφεια.

Τα υγρά, τα οποία αποτελούν ενδιάμεση φάση (μεσόφαση - interface) και αυξάνουν τη δύναμη συνάφειας, ονομάζονται προσφύσεις (adhesives), οι δε επιφάνειες πάνω στις οποίες διαχέονται, ονομάζονται προσφυτικές επιφάνειες (adherent).

Τυπικό παράδειγμα συστήματος συνάφειας, είναι το σύστημα το οποίο σχηματίζεται με την παρεμβολή υγρής φάσης μεταξύ δύο πλακών από γυαλί. Είναι σε όλους γνωστή, η δυσκολία με την οποία αποχωρίζονται αυτές οι γυάλινες πλάκες, όταν μεταξύ τους υπάρχει νερό.

Στο φαινόμενο της συνάφειας οφείλονται τα διάφορα τριχοειδικά φαινόμενα, οι διάφορες μέθοδοι συγκόλλησης, οι επιχρυσώσεις ξύλων και μετάλλων, η επαργύρωση του γυαλιού για το σχηματισμό καθρεφτών, το γράψιμο με το μολύβι ή την κιμωλία, η κατασκευή χρυσών εμφράξεων με καθαρό χρυσό, η συγκράτηση των οδοντοστοιχιών, η συγκόλληση των στεφανών στα δόντια κ.λπ.

Η ικανότητα πρόσφυσης των ενδιάμεσων φάσεων και ο βαθμός συνάφειας, ο οποίος αναπτύσσεται μεταξύ των προσφυτικών υγρών και των προσφυτικών επιφανειών, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Οι παράγοντες αυτοί, οι οποίοι είναι δυνατόν να αφορούν τόσο τις προσφυτικές επιφάνειες (επιφανειακή ενέργεια), όσο και τις φυσικές ιδιότητες των υγρών φάσεων, θα εξεταστούν στη συνέχεια.

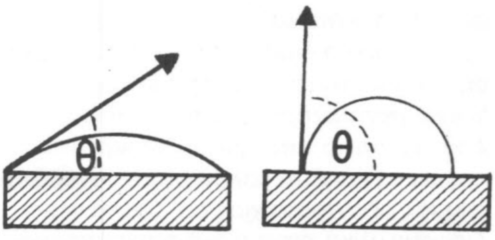
6.3. Διαβροχή

Αναφέρθηκε προηγουμένως, ότι η ικανότητα πρόσφυσης και η αντοχή του δεσμού συνάφειας εξαρτάται και από τις φυσικές ιδιότητες των υγρών της μεσόφασης. Μια ιδιότητα, απαραίτητη στα υγρά της μεσόφασης, είναι η ικανότητα που έχουν να διαβρέχουν τις προσφυτικές επιφάνειες. Λέγοντας διαβροχή (wetting) εννοούμε το φαινόμενο της εξάπλωσης ενός υγρού πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού σώματος. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην έλξη των μορίων του υγρού από τα μόρια του στερεού σώματος και εξαρτάται από την επιφανειακή τάση των δύο υλικών.

Τα περισσότερα στερεά έχουν μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια από τα υγρά. Όταν λοιπόν υπάρχει καλή διαβροχή, σημαίνει ότι η δύναμη έλξης του στερεού είναι ίση ή μεγαλύτερη, από τη δύναμη έλξης που υπάρχει ανάμεσα στα μόρια του υγρού. Δηλαδή, οι δυνάμεις συνάφειας μεταξύ ενός υγρού σε μορφή σταγόνας και ενός στερεού είναι μεγαλύτερες, από τις δυνάμεις συνοχής, οι οποίες κρατούν τα μόρια της σταγόνας ενωμένα.

Για να διαβραχεί μια επιφάνεια από μια σταγόνα υγρού, θα πρέπει η σταγόνα να απλωθεί πάνω στην επιφάνεια του στερεού και να χάσει το σφαιρικό της σχήμα. Η ενέργεια που καταναλώνεται για το μετασχηματισμό της σταγόνας, είναι ανάλογη με την αύξηση της έκτασής της. Η ενέργεια αυτή αποταμιεύεται στην επιφάνεια του υγρού και αντιστοιχεί στην ελεύθερη επιφανειακή ενέργειά του.

Η ταχύτητα εξάπλωσης μιας σταγόνας μέχρι να επιτευχθεί η ισορροπία, εξαρτάται από τη ρευστότητα του υγρού (ιξώδες), η οποία καθορίζει και το χρονικό διάστημα που απαιτείται, για να επιτευχθεί αυτή η ισορροπία.
Διάφορα υγρά με έντονες μεσομοριακές ή μεσοατομικές έλξεις, όπως ο υδράργυρος, διαβρέχουν πολύ δύσκολα ή και καθόλου την επιφάνεια των στερεών.
Στην περίπτωση αυτή, μεταξύ των σημείων επαφής της επιφάνειας της σταγόνας και της προσφυτικής επιφάνειας, σχηματίζεται γωνία, η οποία ονομάζεται γωνία επαφής (contact angle).
Όσο μικρότερη είναι η γωνία επαφής, τόσο καλύτερη είναι η ικανότητα διαβροχής του υγρού. Αν η γωνία πλησιάζει στις 0 μοίρες, η διαβροχή θεωρείται πλήρης (Εικ.6.3.).
Συμπερασματικά, ο βαθμός διαβροχής ενός στερεού από ένα συγκεκριμένο υγρό, προσδιορίζεται από τη γωνία επαφής και είναι αντιστρόφως ανάλογος με την τιμή αυτής της γωνίας. Ευνόητο είναι, ότι η γωνία επαφής εξαρτάται από την επιφανειακή ενέργεια των επιφανειών πρόσφυσης. Έτσι, αν η επιφανειακή ενέργεια των προσφυτικών επιφανειών έχει ελαττωθεί εξαιτίας χημικής προσρόφησης, τότε η γωνία επαφής θα είναι μεγάλη. Μια καθαρή επιφάνεια, που παρουσιάζει πλήρη διαβροχή



Εικ. 6.3. Σχηματική απεικόνιση της γωνίας επαφής θ, η οποία σχηματίζεται στο σημείο επαφής μιας σταγόνας υγρού και στερεής επιφάνειας.

(γωνία επαφής = 0) θα παρουσιάσει αύξηση της γωνίας επαφής αν ρυπανθεί (π.χ. επάλειψη με λιπαντικό).
Ορισμένα υλικά όπως το Teflon, το κερί και άλλα, τα οποία έχουν μικρή επιφανειακή ενέργεια, δε διαβρέχονται σχεδόν καθόλου. Τα υλικά αυτά θεωρούνται αδιάβροχα. Για παράδειγμα, η γωνία επαφής για το Teflon είναι 105°.
Τα μέταλλα έχουν μεγάλη επιφανειακή ενέργεια, με αποτέλεσμα να διαβρέχονται εύκολα από υγρά.
Τα υγρά, κυρίως τα οργανικά, αλλά και πολλά ανόργανα, έχουν σχετικά χαμηλή επιφανειακή ενέργεια. Αυτό εξηγεί το γεγονός, ότι έχουν μεγάλη ικανότητα διαβροχής. Το σάλιο έχει διαφορετική ικανότητα διαβροχής για το γυαλί απ' ότι για τις ακρυλικές ρητίνες, όπως φαίνεται στη συνέχεια.

Ικανότητα διαβροχής σάλιου

Μεθακρυλικό πολυμεθύλιο	50°
Πολυστυρένιο	64°
Γυαλί	0°

Αυτό στην πράξη σημαίνει, ότι το υλικό το οποίο θα επιλεγεί για την κατασκευή μιας οδοντοστοιχίας, παίζει κάποιο ρόλο στη συγκράτησή της, γιατί απ' αυτό εξαρτάται ο βαθμός διαβροχής του υλικού από το σάλιο.
Στο εργαστήριο, όταν γίνεται συγκόλληση δύο μεταλλικών επιφανειών, εκτός από το βόρακα, ο οποίος χρησιμοποιείται για την αύξηση της επιφανειακής ενέργειας (με την αφαίρεση των διαφόρων προσμίξεων), χρησιμοποιούνται και διάφορες άλλες ουσίες, οι οποίες προστίθενται στο κράμα της κόλλησης. Η προσθήκη των ουσιών αυτών,

όπως ο φωσφόρος ή ο ψευδάργυρος, αυξάνει τη ρευστότητα της κόλλησης.

Απ' όσα αναφέρθηκαν, βγαίνει το συμπέρασμα ότι η προσφυτική ικανότητα των υγρών στις επιφάνειες των στερεών, με τις οποίες έρχονται σε επαφή, καθώς και ο δεσμός συνάφειας που αναπτύσσεται ανάμεσά τους, εξαρτάται από πολλές παραμέτρους. Αυτές αφορούν ή τις προσφυτικές επιφάνειες (επιφανειακή ενέργεια) ή τη φυσική κατάσταση των υγρών.

Αναφερθήκαμε ήδη στη διαβροχή. Άλλες παράμετροι, που είναι δυνατό να επηρεάσουν τη συνάφεια μεταξύ δύο σωμάτων, είναι η επιφανειακή τάση και το ιξώδες της υγρής μεσόφασης, καθώς και το πάχος της ταινίας πρόσφυσης της ενδιάμεσης υγρής φάσης. Ακόμη, σπουδαίο ρόλο παίζει ο συντελεστής θερμικής διαστολής, καθώς και ο τύπος και το είδος των αναπτυσσόμενων δεσμών στα συστήματα συνάφειας.

6.3.1. Επιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση μιας υγρής φάσης σε σύστημα συνάφειας, επηρεάζει τη δύναμη του δεσμού συνάφειας. Μεγάλη επιφανειακή τάση του στερεού, αυξάνει τη δύναμη της συνάφειας ενός υγρού προς ένα στερεό. Αν λοιπόν υποτεθεί, ότι ένα υγρό έχει μικρή επιφανειακή ενέργεια, άρα μικρή γωνία επαφής με την επιφάνεια ενός στερεού, τότε η μεταξύ τους δύναμη συνάφειας θα είναι ισχυρή. Αντίθετα, υγρά με μεγάλη επιφανειακή ενέργεια δε διαβρέχουν εύκολα τις επιφάνειες των στερεών.

Επειδή δεν είναι εύκολο να μειωθεί η επιφανειακή τάση σε ορισμένα υγρά ή μίγματα, τα οποία χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική, καταφεύγουμε στην αύξηση της επιφανειακής ενέργειας των στερεών. Έτσι, για καλύτερη διαβροχή του κέρινου ομοιώματος, από το πυρόχωμα που περιέχει νερό (επιφανειακή τάση 71 dyn/cm), χρησιμοποιούμε πρώτα διάφορες σαπωνούχες ουσίες με τις οποίες επαλείφεται το κερί. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται παράγοντες διαβροχής (surface wetting agents).

Η τιμή της επιφανειακής τάσης του νερού είναι 71 dyn/cm, ενώ του σάλιου 54 dyn/cm και της αιθυλικής αλκοόλης 22 dyn/cm.

Με βάση αυτό μπορούμε να πούμε, ότι αν μεταξύ οδοντοστοιχίας και στοματικού βλεννογόνου υπάρχει νερό, η οδοντοστοιχία θα έχει καλύτερη συγκράτηση. Αυτό μέχρις ενός σημείου μπορεί να ισχύσει, εφόσον όλοι οι άλλοι παράγοντες συνάφειας είναι σταθεροί. Γεγονός είναι, ότι ουσίες με χαμηλή επιφανειακή τάση, όπως η αλκοόλη, ελαττώνουν τη συγκράτηση μιας ολικής οδοντοστοιχίας.

6.3.2. Ιξώδες (Γλοιότητα)

Το ιξώδες μιας ουσίας, η οποία χρησιμοποιείται ως υγρή πρόσφυση, καθώς και η επιφανειακή της ενέργεια επηρεάζει τη δύναμη συνάφειας δύο διαφορετικών υλικών. Το ιξώδες ενός υλικού, αυξάνει τη συνάφεια, εφόσον όμως εμφανίζει καλή ικανότητα διαβροχής.

Επομένως, στη συγκράτηση μιας οδοντοστοιχίας, εφόσον η εφαρμογή και η σταθερότητά της είναι καλή, αυξημένη γλοιότητα του σάλιου θα δώσει καλύτερη συγκράτηση. Η γλοιότητα του σάλιου είναι τρεις φορές μεγαλύτερη από εκείνη του νερού. Άρα, το σάλιο από άποψη γλοιότητας θα πρέπει να βοηθάει καλύτερα τη συγκράτηση μιας οδοντοστοιχίας απ' ό,τι το νερό.

Διάφορα υλικά, όπως η σκόνη της τραγακάνθης (αραβικό κόμμι), χρησιμοποιούνται για τη συγκράτηση των οδοντοστοιχιών, επειδή αυξάνουν το ιξώδες της ενδιάμεσης φάσης.

6.3.3. Πάχος ταινίας πρόσφυσης

Το πάχος της ενδιάμεσης υγρής φάσης επηρεάζει τη δύναμη συνάφειας μεταξύ δύο επιφανειών. Όσο λεπτότερη είναι η μεσόφαση, τόσο μεγαλύτερη είναι η δύναμη συνάφειας και αντιστρόφως.
Γι' αυτό, όταν κατασκευάζουμε οδοντοστοιχίες, προσπαθούμε να μην υπάρχουν κενά μεταξύ οδοντοστοιχίας και βλεννογόνου, έτσι ώστε η ταινία του σάλιου που αποτελεί τη μεσόφαση να είναι λεπτή, για να έχουμε καλύτερη συγκράτηση.
Το ίδιο ισχύει και για τις ακίνητες προσθετικές εργασίες (στεφάνες, ένθετα). Στις περιπτώσεις αυτές, η συγκράτηση ελαττώνεται όσο μεγαλώνει το πάχος της κονίας που παρεμβάλλεται μεταξύ του δοντιού και της μεταλλικής κατασκευής.
Στις οδοντιατρικές κονίες, ειδικότερα, παρατηρείται το φαινόμενο της συστολής κατά την πήξη τους. Η συστολή αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αποκόλληση της πρόσφυσης από τα τοιχώματα των προσφυτικών επιφανειών, με συνέπεια την ελάττωση των δυνάμεων συνάφειας. Η συστολή αυτή είναι περισσότερο έκδηλη, όσο μεγαλύτερος είναι ο όγκος της κονίας. Έτσι, μέσα στη μάζα της σχηματίζονται μικρές ρωγμές και συγχρόνως αναπτύσσονται μικρές τάσεις που ελαττώνουν την αντοχή της.

6.3.4. Συντελεστής θερμικής διαστολής

Αν τα υλικά του συστήματος συνάφειας έχουν διαφορετικό συντελεστή θερμικής διαστολής, τότε, με τις αλλαγές της θερμοκρασίας, αναπτύσσονται τάσεις στη μεσόφαση, οι οποίες είναι ανάλογες με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτές οι τάσεις έχουν ως αποτέλεσμα την καταστροφή των δυνάμεων συνάφειας και καταλήγουν στην αποκόλληση του υλικού. Το σύμβαμα αυτό είναι συχνό στις οδοντιατρικές πορσελάνες, οι οποίες κατασκευάζονται πάνω σε μεταλλικό σκελετό. Όταν τα δύο υλικά έχουν μεγάλη διαφορά στο συντελεστή θερμικής διαστολής, δημιουργούνται ρωγμές και απόσπαση της πορσελάνης από το μεταλλικό σκελετό.

6.3.5. Τύπος των αναπτυσσόμενων δεσμών

Αν και είναι δύσκολο να προσδιοριστεί ακριβώς, το είδος του δεσμού μεταξύ των συστημάτων συνάφειας, εν τούτοις είναι βέβαιο ότι η αντοχή της μεσόφασης ενός συστήματος συνάφειας εξαρτάται και από τον τύπο των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των δύο υλικών. Η ανθεκτικότητα π.χ. μιας χρυσοκόλλησης είναι μεγαλύτερη, από την ανθεκτικότητα ενός απλού συστήματος, στο οποίο μεταξύ των δύο υλικών παρεμβάλλεται κάποιο ιξώδες υγρό. Αυτό συμβαίνει επειδή, κατά τη συγκόλληση, έχουμε δημιουργία μεταλλικών δεσμών μεταξύ της κόλλησης (μεσόφαση) και των μετάλλων που πρόκειται να συγκολληθούν, ενώ στη δεύτερη περίπτωση ο δεσμός που αναπτύσσεται είναι διπολικός δευτερεύων δεσμός. Ο δεσμός αυτός είναι ο συχνότερος μεταξύ των συστημάτων συνάφειας και αναπτύσσεται μεταξύ μορίων και ιδιαίτερα στα άμορφα σώματα.
Αν και, όπως είπαμε στην αρχή, είναι δύσκολο να προσδιοριστεί ο ακριβής τύπος του δεσμού κατά τη συνάφεια, γενικά είναι παραδεκτό ότι τα πραγματικά συστήματα συνάφειας είναι εκείνα που χαρακτηρίζονται από την ανάπτυξη διπολικού δευτερεύοντα δεσμού, μεταξύ των στοιχειωδών σωματιδίων των υπό συγκόλληση επιφανειών.

6.4. Συνάφεια των υλικών με τους οδοντικούς ιστούς

Όσο και αν προσπαθήσει κανείς να εφαρμόσει τις διάφορες αρχές που επηρεάζουν το βαθμό συνάφειας στις οδοντικές κατασκευές, θα αντιμετωπίσει προβλήματα, λόγω της ιδιαιτερότητας που έχουν τα δόντια και η οποία οφείλεται στην ανομοιογένεια των ιστών τους.

Όπως είναι γνωστό, τα δόντια αποτελούνται από οργανική και ανόργανη ουσία. Έτσι, ένα υλικό καθ' όλα τέλειο, που θα είχε καλή συνάφεια με την αδαμαντίνη, δε θα έδειχνε την ίδια συμπεριφορά με την οδοντίνη και το αντίστροφο.

Αυτό εξηγείται από το γεγονός, ότι η αδαμαντίνη μπορεί εύκολα να στεγνωθεί, επειδή στο μεγαλύτερο ποσοστό της αποτελείται από ανόργανα συστατικά. Αντίθετα, για την οδοντίνη κάτι τέτοιο είναι όχι μόνο δύσκολο, αλλά και ανεπίτρεπτο, επειδή υπάρχει κίνδυνος να προκληθεί βλάβη στον πολφό.

Η αδαμαντίνη μπορεί να αποτελέσει κατάλληλη προσφυτική επιφάνεια για την ανάπτυξη δεσμού συνάφειας με τα εμφρακτικά υλικά, ιδιαίτερα αν αυτή αδροποιηθεί, οπότε δημιουργούνται συνθήκες και μηχανικής πρόσφυσης.

Η οδοντίνη όμως, η οποία αποτελείται σε μεγάλο βαθμό και από οργανική ουσία, μπορεί να κάνει δεσμούς συνάφειας του τύπου της χημικής προσρόφησης με προσφητικά υλικά, τα οποία περιέχουν και οργανικό τμήμα.

Η διαφορετική συμπεριφορά των δύο αυτών ουσιών, απέναντι στο ίδιο υλικό, μελετήθηκε από τον Buonocore το 1955 και το 1956.

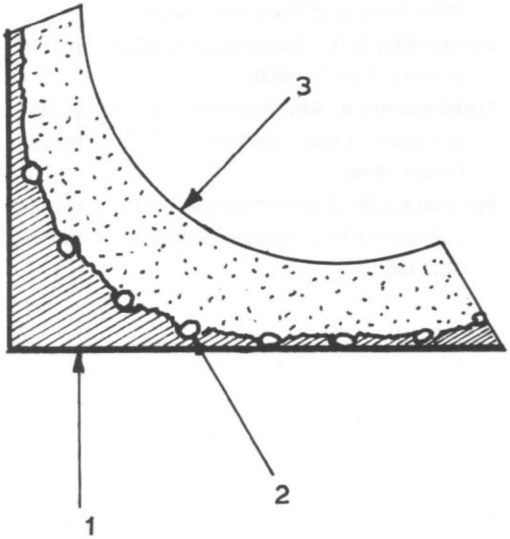
Εκτός από τη δυσκολία την οποία παρουσιάζουν οι οδοντικοί ιστοί, εξαιτίας της σύνθεσης και της κατασκευής τους, στη δημιουργία δεσμών συνάφειας με τα διάφορα υλικά, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που δημιουργούν προβλήματα στο θέμα αυτό.

Κατά την παρασκευή των δοντιών, ξέσματα από τους οδοντικούς ιστούς δυσκολεύουν την ανάπτυξη καλής συνάφειας με τα υλικά. Το ξέπλυμα με νερό των κοιλοτήτων ή των κολοβωμάτων δε φτάνει για να απομακρύνει τα υπολείμματα αυτά. Εκτός από αυτό, ένα μικροσκοπικό επίχρισμα πρωτεϊνικής ή λιπαρής σύστασης (Smear layer) καλύπτει τις επιφάνειες του δοντιού, ελαττώνοντας έτσι την επιφανειακή τάση και εμποδίζοντας τη διαβροχή από τα υλικά.

Κατά την παρασκευή των δοντιών, τα εργαλεία κοπής δημιουργούν ανώμαλη επιφάνεια στους σκληρούς οδοντικούς ιστούς. Αυτό αποτελεί κακή προϋπόθεση τόσο για τη δημιουργία καλής συνάφειας, όσο και για τη διατήρησή της.

Κατά το στοιβαγμό, π.χ του εμφρακτικού υλικού μέσα στην κοιλότητα, είναι βέβαιο ότι θα εγκλωβιστούν φυσαλίδες αέρα μέσα στις ανωμαλίες αυτές (Εικ. 6.4.), οι οποίες δυσκολεύουν τη σωστή διαβροχή των τοιχωμάτων του δοντιού από το εμφρακτικό υλικό. Στα σημεία των ανωμαλιών συγκεντρώνονται τάσεις, οι οποίες αθροιζόμενες με τις τάσεις που προκαλούνται στο υλικό της αποκατάστασης, λόγω των δυνάμεων της μάσησης, ξεπερνούν τη δύναμη συνάφειας και έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ρωγμώσεων, οι οποίες διακινούνται από θύλακο σε θύλακο. Οι ρωγμώσεις αυτές, οι οποίες είναι αποτέλεσμα των συσωρευμένων τάσεων, είναι δυνατόν να καταλήξουν στην πλήρη αποκόλληση του εμφρακτικού υλικού από τα τοιχώματα του δοντιού.

Η καταστροφή της μεσόφασης ενοχοποιείται, πολλές φορές, για την αποκόλληση των προσθετικών αποκαταστάσεων, οι οποίες έχουν κολληθεί με κονία.



Εικ. 6.4. Σχηματική παράσταση κοιλότητας, μετά την τοποθέτηση του εμφρακτικού υλικού. 1. Οδοντίνη, 2. Φυσαλίδες αέρα, 3. Εμφρακτικό υλικό.

Το μεγαλύτερο, όμως, πρόβλημα για την καλή συνάφεια είναι αυτό της υγρασίας. Έχει ήδη αναφερθεί, ότι η παρουσία υγρασίας δυσκολεύει πάρα πολύ την ανάπτυξη δυνάμεων συνάφειας ανάμεσα σε δύο υλικά. Στο στόμα, όμως, είμαστε αναγκασμένοι να τοποθετούμε εργασίες σε δόντια, τα οποία είναι αδύνατον να στεγνώσουμε τελείως. Για να φύγει η υγρασία από τα δόντια, θα έπρεπε να θερμανθούν σε θερμοκρασίες, οι οποίες είναι αδύνατο να αναπτυχθούν στη στοματική κοιλότητα.

Έτσι, είμαστε αναγκασμένοι να δεχτούμε ότι υπάρχει πάντα μια ποσότητα υγρασίας, η οποία σχηματίζει ένα λεπτό στρώμα στην επιφάνεια του δοντιού. Αυτό το λεπτό στρώμα υγρασίας μειώνει την επιφανειακή ενέργεια και έτσι εμποδίζεται η διαβροχή του υλικού της αποκατάστασης.

Πέρα όμως και από αυτό, υπάρχει ανταλλαγή υγρών μέσα από τα διάφορα συστατικά του δοντιού και η αποκατάσταση είναι πάντα σε επαφή με το υγρό περιβάλλον, λόγω της ύπαρξης και του σάλιου.

Πολλές μελέτες γίνονται γύρω από την αύξηση της συνάφειας των οδοντιατρικών υλικών. Σκοπός των ερευνών είναι να κατασκευαστεί ένα υλικό, το οποίο θα διαθέτει πολύ μεγάλη τάση συνάφειας με τους οδοντικούς ιστούς, τον ίδιο συντελεστή θερμικής διαστολής και την ίδια ικανότητα πρόσφυσης με την οδοντίνη και την αδαμαντίνη. Ακόμη, γίνονται προσπάθειες για την ανεύρεση υλικών τα οποία θα ελαττώνουν την επιφανειακή ενέργεια της αδαμαντίνης, ώστε να είναι δύσκολη η συγκράτηση οδοντικής πλάκας και τρυγίας. Ήδη έχει βρεθεί, ότι η τοπική εφαρμογή φθορίου, εκτός των άλλων, μειώνει και τη διαβροχή της αδαμαντίνης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ackerman E. : Biophysical science, Englewood Cliffs, N.J., Prentice - Hall Inc, **1962**.

Buonocore M.G. : The use of adhesives in dentistry. Ed. by Garden A, American lecture series III, USA **1975**.

Flinn R.A. and Trojan P.K. : Engineering materials and their applications ed. 2, Boston Mass Houghton Mifflin Co., **1981**.

Fredercksοn A.G. : Principles and applications of rheology, Englewood Cliffs N.J. Prentice Hall Inc., **1964**.

Καφούσιας N.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984**.

Moffatt WG, Pearsall GW and Wulff J. : The structure and properties of materials vol. I, Structure, New York John Wiy and Sons Inc., **1964**.

Moskowitz M.P., Ward GT and Woolridge E.D. editors: Dental adhesive materials, symposium, New York, New York University Press **1973**.

O'Brien W.J. : Surface energy of liquids isolated in narrow capillaries. S. Surface Sci. 19:387, **1970**.

Rose R.M., Sheparad L.A., and Wulf J.: The structure and properties of materials. New York John Wiley and Sons Inc., **1966**.

Σκουλικίδης Θ.Ν.: Φυσικοχημεία Τόμος I_1. Τρίτη έκδοση, Ε.Μ.Π. **1968.**

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Γ. Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Van Black L.M. : Elements of material science. Ed. 2, Reading Mas Addison - Wesley Publishing Co., **1964**.

7. Μέταλλα και κράματα

7.1. Μέταλλα

7.1.1. Γενικά χαρακτηριστικά των μετάλλων

Πλήρης και σαφής ορισμός των μετάλλων δεν υπάρχει. Έτσι, οι περισσότεροι συγγραφείς για να δώσουν τον ορισμό των μετάλλων, βασίζονται στο σύνολο των ιδιοτήτων τους, όταν αυτά βρίσκονται στη στερεή κατάσταση.

Τα μεταλλικά σώματα αναγνωρίζονται εύκολα, συνήθως χάρη σε ορισμένα χαρακτηριστικά, όπως η μεταλλική λάμψη, η μεγάλη αντοχή, η σκληρότητα και η πλαστικότητα. Οι ιδιότητες αυτές, χωρίς να χαρακτηρίζουν αποκλειστικά τα μέταλλα, είναι τα πιο κοινά γνωρίσματα της μεταλλικής ύλης και ονομάζονται μεταλλικές ιδιότητες.

Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται κυρίως στην ηλεκτρονική δομή των ατόμων και στο είδος του δεσμού που υπάρχει στα μέταλλα, ενώ ο μεταλλικός χαρακτήρας οφείλεται στον αριθμό των ηλεκρονίων σθένους κάθε στοιχείου.

Τα μέταλλα χαρακτηρίζονται από το γεγονός, ότι είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού και ονομάζονται αγωγοί, σε αντίθεση με τα αμέταλλα στοιχεία, τα οποία είναι κακοί αγωγοί και ονομάζονται μονωτές.

Ορισμένα μέταλλα, όπως το γερμάνιο και ο κασσίτερος, που ανήκουν στα επαμφοτερίζοντα, ονομάζονται ημιαγωγοί.

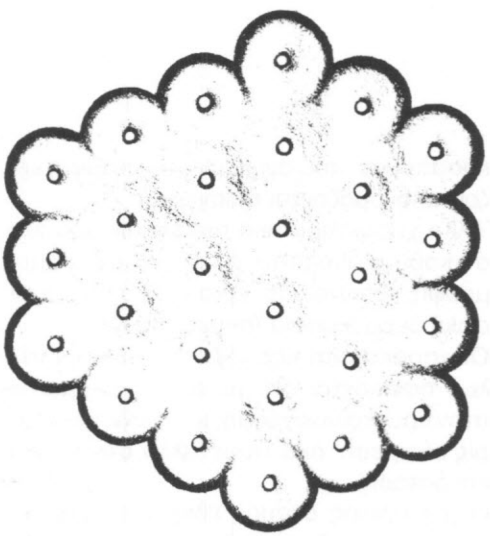
Άλλο χαρακτηριστικό των μετάλλων είναι, ότι καθένα από αυτά, όταν είναι σε καθαρή μορφή, λειώνει σε ορισμένη χαρακτηριστική θερμοκρασία (σημείο τήξης).

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των μετάλλων οφείλονται στο μεταλλικό δεσμό και στην κρυσταλλική δομή που διαθέτουν, χωρίς εξαίρεση, όλα τα μέταλλα στη στερεή κατάσταση.

Ο μεταλλικός δεσμός είναι ένας χημικός δεσμός, που εξασφαλίζει τη συνοχή ανάμεσα στα άτομα, τις στοιχειώδεις δομικές μονάδες του μετάλλου. Τα άτομα των μετάλλων μπορούν να χάνουν ένα μέρος ή όλα τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας, τα οποία λέγονται ηλεκτρόνια σθένους και να μετατρέπονται έτσι σε θετικά ιόντα.

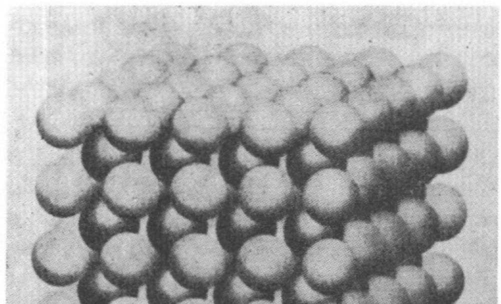
Το στερεό μέταλλο θεωρείται σαν ένα σύνολο θετικών ιόντων (κατιόντων), που περιβάλλεται από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία είναι αρνητικά φορτισμένα. Έχουμε, με τον τρόπο αυτό, ένα τεράστιο μόριο με απροσδιόριστο αριθμό ατόμων, στο οποίο κάθε κατιόν περιβάλλεται, κατά μέσον όρο, από τον αριθμό ηλεκτρονίων που χρειάζεται, για να εξασφαλιστεί η ηλεκτρική του ουδετερότητα. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια μετακινούνται εύκολα μέσα στη μάζα του μετάλλου, ανάμεσα στα διάκενα των θετικών ιόντων, έτσι που μπορούμε να

τα παρομοιάσουμε με ένα ηλεκτρονικό νέφος ομοιόμορφης πυκνότητας, μέσα στο οποίο «κολυμπούν» τα θετικά ιόντα (Εικ. 7.1.).



Εικ. 7.1. Σχηματική παράσταση του ηλεκτρονικού νέφους.

Οι ισχυρές απωστικές δυνάμεις, που ασκούνται ανάμεσα στα θετικά ιόντα του μετάλλου, τα αναγκάζουν να παρατάσσονται σε κανονικές αποστάσεις και κατά τρόπο περιοδικό, μέσα στο χαλαρό ηλεκτρονικό νέφος.
Με τον τρόπο αυτό, σχηματίζεται ένας κρύσταλλος, που χαρακτηρίζεται από την περιοδική επανάληψη ατόμων και προς τις τρείς διαστάσεις του χώρου. Το κανονικό αυτό οικοδόμημα των ατόμων, έχει για κάθε μέταλλο μια χαρακτηριστική μορφή, που ονομάζεται κρυσταλλική δομή (Εικ. 7.2.).
Από χημική άποψη, τα μέταλλα είναι στοιχεία ηλεκτροθετικά, δηλαδή σχηματίζουν εύκολα θετικά ιόντα, εκπέμποντας ένα, δύο ή τρία ηλεκτρόνια. Η ιδιότητα αυτή των μετάλλων, οφείλεται στη σχετικά μικρή ενέργεια ιονισμού, που δεν ξεπερνά μερικά ηλεκτρονιοβόλτ (eV).
Σχεδόν τα 3/4 των στοιχείων του περιοδικού συστήματος είναι μέταλλα, αλλά στις συνηθισμένες εφαρμογές της καθημερινής πράξης, χρησιμοποιούνται μόνο 20 - 25 απ' αυτά, μεταξύ των οποίων είναι τα εξής:
Fe, Cu, Al, Zn, Pb, Mg, Au, Ag, Pt, Pd, Ni, Co, Cr, Mn, Mo, Si, V, W, Ti, Mb...
Ορισμένα από τα μέταλλα μπορούν να αντικαταστήσουν, σε άλλοτε άλλο βαθμό, το υδρογόνο των οξέων. Ο χρυσός, ο χαλκός, ο άργυρος, ο υδράργυρος και η πλατίνα είναι από τα μέταλλα που δεν έχουν την ικανότητα αυτή, γι' αυτό και δεν προσβάλλονται από τα οξέα. Η αδυναμία αυτή της αντικατάστασης του υδρογόνου των οξέων από τα μέταλλα που προαναφέρθηκαν, οδήγησε πολλούς στο να τα ονομάσουν ευγενή.



Εικ. 7.2. Κρυσταλλική δομή μετάλλου (Phillips).

Οι βασικές ιδιότητες, οι οποίες χαρακτηρίζουν όλα σχεδόν τα μέταλλα είναι:

- **Στη στερεή κατάσταση διαθέτουν μεταλλική λάμψη.**
- **Στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος βρίσκονται σε στερεή κατάσταση, με εξαίρεση τον υδράργυρο.**
- **Έχουν μεγάλο ειδικό βάρος.**
- **Είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού.**
- **Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους ελαττώνεται.**
- **Με τα οξέα σχηματίζουν άλατα και με το H_2O υδροξείδιο ή οξείδια.**
- **Έχουν μεγάλη μηχανική αντοχή και πλαστικότητα. Έτσι, στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος χρειάζεται μεγάλη μηχανική ενέργεια για να σπάσουν και ορισμένα, πριν από την θραύση τους, επιμηκύνονται, δηλαδή εμφανίζουν πλαστικότητα.**
- **Στη στερεή κατάσταση είναι πραγματικά στερεά, δηλαδή εμφανίζουν χαρακτηριστική κρυσταλλική δομή.**
- **Έχουν μεγάλη πυκνότητα, που οφείλεται στην πυκνή κρυσταλλική τους δομή.**
- **Ορισμένα μέταλλα, που ονομάζονται φερρομαγνητικά, με κύριο εκπρόσωπο το σίδηρο, έχουν μαγνητικές ιδιότητες.**
- **Τέλος, μια γενικότερη ιδιότητα των μετάλλων, που συναντάται μόνο σ' αυτά και έχει τεράστια πρακτική σημασία είναι η ικανότητά τους να σχηματίζουν κράματα, δηλαδή μίγματα με άλλα στοιχεία, ορισμένα από τα οποία μπορεί να είναι αμέταλλα ή επαμφοτερίζοντα, έχουν όμως μεταλλικό χαρακτήρα.**

Όπως έχει αναφερθεί, η κρυσταλλική δομή προκύπτει από τη διάταξη των ατόμων στο χώρο κατά τριπλή περιοδικότητα.

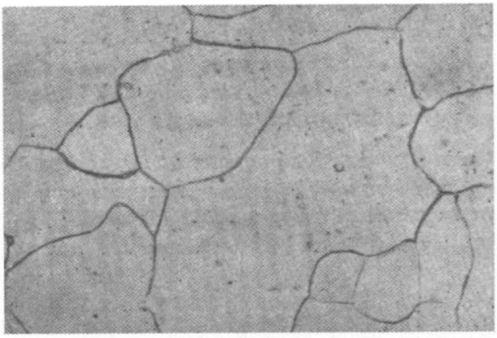
Πολλές φορές είναι δυνατόν και μακροσκοπικά να διακρίνουμε τους κρυστάλλους ενός σώματος, όπως σε ορισμένα πλινθώματα μολύβδου ή ψευδαργύρου, στων οποίων την επιφάνεια φαίνονται με γυμνό μάτι μεγάλοι κρύσταλλοι και τα όρια τους.

Οι κρύσταλλοι των μετάλλων, αλλά και των ενώσεων τους, είναι δυνατό να έχουν χαρακτηριστικό σχήμα, όπως π.χ. οι κυβικοί κρύσταλλοι του NaCl, που είναι ακριβώς όπως και η κυβική στοιχειώδης κυτταρική μονάδα της δομής του NaCl.

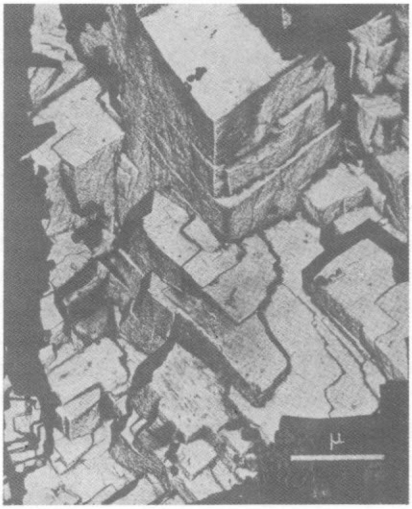
Αν εξετάσουμε στο μικροσκόπιο ένα μέταλλο, αφού αυτό λειανθεί και προσβληθεί με κατάλληλο αντιδραστήριο, θα δούμε ότι αποτελείται από πολλούς κρυστάλλους (πολυκρύσταλλος), που έχουν διαφορετικό σχήμα. Οι κρύσταλλοι αυτοί ονομάζονται κόκκοι ή κρυσταλλίτες. Όπως είναι φυσικό, η εικόνα του οπτικού μεταλλογραφικού μικροσκόπιου δε δίνει την τρισδιάστατη μορφή των κόκκων, σε αντίθεση με εκείνη που λαμβάνεται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Εικ. 7.3.)

Πολλές από τις ιδιότητες των μετάλλων εξαρτώνται από την κατεύθυνση της δύναμης μέσα στον κρύσταλλο. Είναι δηλαδή ανισότροπες. Η αντοχή π.χ. και η πλαστική παραμόρφωση ενός κρυστάλλου χαλκού, σε τρείς διαφορετικές κατευθύνσεις, φαίνονται στον πίνακα 7.1.

Η ανισοτροπία είναι υπεύθυνη για το γεγονός ότι, κατά τον έλεγχο της σκληρότητας κατά Brinell, το εντύπωμα της σφαίρας δεν εμφανίζεται στρογγυλό, αλλά πολυγωνικό. Το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται, επίσης, σε μεγάλο βαθμό, από την κατεύθυνση της δύναμης μέσα στον κρύσταλλο.



A

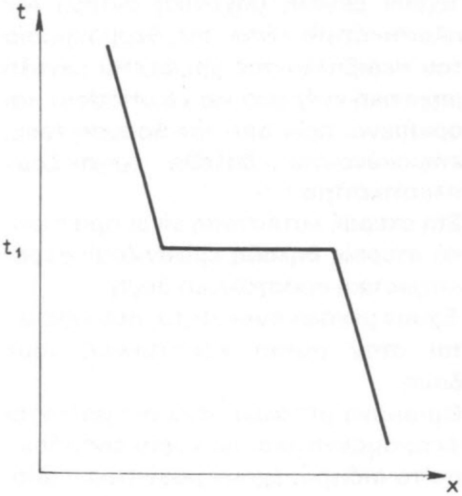


B

Εικ. 7.3. (Α) Κρύσταλλοι σιδήρου όπως φαίνονται στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. (Β) Κρύσταλλοι αλουμινίου όπως φαίνονται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. (30.000 x) (Κονοφάγος).

7.1.2. Η στερεοποίηση των μετάλλων

Κατά την ψύξη ενός τήγματος και μόλις η θερμοκρασία φτάσει ή κατέβει ελαφρά κάτω από τη θερμοκρασία πήξης t_1, (Εικ. 7.4.) εμφανίζονται σε τυχαίες θέσεις του υγρού, φύτρα στερεού. Σχηματίζονται, δηλαδή, πολύ μικροί κρύσταλλοι με την κρυσταλλική δομή του στερεού, που δημιουργούνται συμπτωματικά, από την τυχαία συνάντηση μερικών ατόμων του υγρού. Τα φύτρα αυτά λέγονται ομογενή φύτρα (Εικ. 7.5.). Συχνά δύστηκτες στερεές ακαθαρσίες (π.χ. δύστηκτα, λεπτότατα σωματίδια



Εικ. 7.4. Διάγραμμα πήξης καθαρού μετάλλου.

Πίνακας 7.1. Οι τιμές αντοχής και πλαστικής παραμόρφωσης ενός κρυστάλλου χαλκού σε τρεις διαφορετικές κατευθύνσεις*

Κατεύθυνση της δύναμης	Αντοχή στον εφελκυσμό N/mm^2	Πλαστική παραμόρφωση %
[100]	150	10
[110]	200	50
[111]	350	33

*Από Schumann

οξειδίων, όπως το Al_2O_3), τα λεγόμενα ετερογενή φύτρα, μπορούν να αποτελέσουν πυρήνες για την έναρξη της στερεοποίησης, σε διάφορα σημεία του τήγματος ενός μετάλλου.

Με την αφαίρεση θερμότητας από το τήγμα, όλα τα φύτρα αναπτύσσονται σε κρυστάλλους, ενώ η θερμοκρασία του τήγματος παραμένει σταθερή, ίση με τη θερμοκρασία στερεοποίησης (γνωστή και σαν σημείο τήξης ή πήξης). Η στερεοποίηση γίνεται με την απόθεση νέων ατόμων, επάνω στις ελεύθερες επιφάνειες του φύτρου. Έτσι, το φύτρο εξελίσσεται σε κρύσταλλο, που με την πάροδο του χρόνου αυξάνει συνεχώς σε μέγεθος.

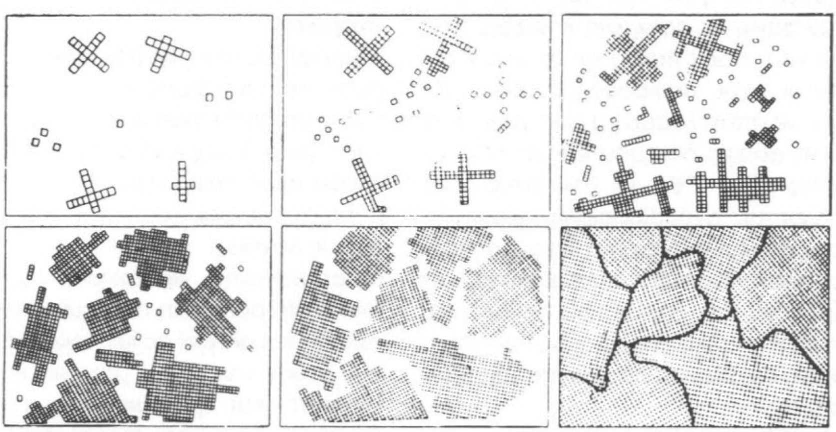
Έρχεται βέβαια μια στιγμή, κατά την οποία η ανάπτυξη ενός δεδομένου κρυστάλλου, περιορίζεται από τους γειτονικούς κρυστάλλους. Όταν οι ελεύθερες επιφάνειες δύο γειτονικών κρυστάλλων συναντηθούν, η ανάπτυξη των κρυστάλλων, αναγκαστικά παρεμποδίζεται και σταματά.

Όλοι οι κρύσταλλοι, εφ' όσον ανήκουν στο ίδιο μέταλλο, έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή. Επειδή όμως, έχουν τυχαίο προσανατολισμό, διαφορετικό κατά κανόνα, δεν μπορούν να ενωθούν για ν' αποτελέσουν έναν ενιαίο κρύσταλλο. Κάθε χωριστός κρύσταλλος ονομάζεται, συνηθέστερα, κόκκος.

Μετά τη συμπλήρωση της πήξης, είναι φανερό ότι το μέταλλο θα αποτελείται από κρυστάλλους (κόκκους) της ίδιας κρυσταλλικής δομής, με διαφορετικό όμως σχήμα και προσανατολισμό.

Συνοπτικά μπορούμε να πούμε, ότι κατά την πήξη του μετάλλου παρατηρούνται τρεις περιοχές. Μια υγρή, η οποία είναι πάνω από το σημείο τήξης του μετάλλου, μια στην οποία συνυπάρχουν η υγρή και η στερεή φάση και αντιστοιχεί στο σημείο τήξης και μια στερεή που είναι κάτω από το σημείο τήξης.

Σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράψαμε, η στερεοποίηση γίνεται σε δύο στάδια: α) δημιουργία φύτρων και β) ανάπτυξη κρυστάλλων - κόκκων. Το στερεό που προκύπτει είναι πολυκρυσταλλικό, με τόσους κόκκους, όσα και τα φύτρα που δημιουργήθηκαν μέ-



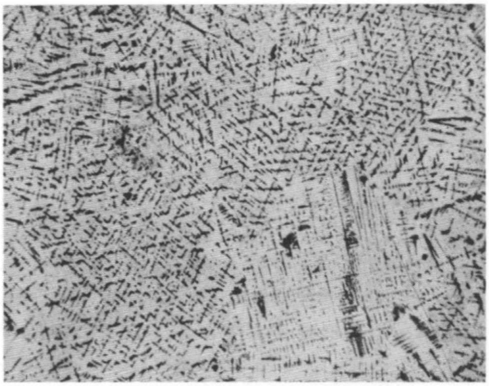
Εικ. 7.5. Κρυστάλλωση των μετάλλων.

σα στο τήγμα, κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης. Οι επιφάνειες ασυμφωνίας, που χωρίζουν τους κόκκους, λέγονται όρια των κόκκων.

Η άμορφη ή άτακτη διάταξη των ατόμων στα όρια των κόκκων, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας στην εξωτερική επιφάνεια των κρυστάλλων, σε σχέση με αυτή του υπόλοιπου κρυστάλλου, γεγονός το οποίο εξηγεί πολλά φαινόμενα, όπως το ότι η τήξη των μετάλλων αρχίζει από τα όρια των κόκκων, η διάβρωση των μετάλλων αρχίζει και αυτή από τα όρια των κόκκων, η διάχυση των ατόμων γίνεται μέσα από αυτά τα όρια, ενώ στη μεγαλύτερη ενέργεια των ορίων των κόκκων, οφείλεται η προσρόφηση διαφόρων ουσιών από τα μέταλλα (επιφανειακή ενέργεια).

Γενικά, θα μπορούσε να πει κανείς, ότι τα όρια των κόκκων έχουν πολλές φορές μεγαλύτερη αξία και σπουδαιότητα και από αυτή την ίδια τη φύση του μετάλλου. Έτσι, ιδιαίτερα όταν η στερεοποίηση γίνεται με αργό ρυθμό, τα άτομα του υγρού μετάλλου δεν κάθονται με την ίδια ευκολία, πάνω σε οποιαδήποτε επιφάνεια ενός αναπτυσσόμενου φύτρου. Προτιμούν να εγκαθίστανται πάνω σε ορισμένα επίπεδα, που είναι πυκνά ή πολύ πυκνά σε άτομα. Αναπτύσσονται, έτσι, περισσότερο ορισμένοι «κλάδοι», με αποτέλεσμα ο κρύσταλλος να παίρνει τη μορφή δέντρου και να λέγεται «δεντρίτης» (Εικ. 7.6.). Οι δεντρίτες είναι κρύσταλλοι με ανομοιόμορφη ανάπτυξη και χαρακτηρίζουν ιδιαίτερα τα χυτά αντικείμενα. Αναπτύσσονται, κατά κανόνα, κάθετα προς τα τοιχώματα του καλουπιού, δηλαδή με τον κύριο κορμό τους παράλληλο πρός τη διεύθυνση απαγωγής της θερμότητας.

Σε ένα χυτό αντικείμενο, παρατηρούνται συχνά τρεις διαδοχικές ζώνες κρυστάλλωσης, από την επιφάνεια προς το κέντρο.



Εικ. 7.6. Δεντριτική δομή ενός ευγενούς μετάλλου 100 x (O΄ Brien and Ryge).

Η μικροκρυσταλλική ζώνη είναι η επιδερμίδα του χυτού, αποτελείται από λεπτότατους κρυστάλλους και οφείλεται στην απότομη στερεοποίηση του τήγματος, μόλις έρθει σε επαφή με το ψυχρό καλούπι. Ακολουθεί μια ζώνη δεντριτικών κρυστάλλων, που εκτείνονται προς το εσωτερικό του χυτού. Τέλος, αν το πάχος του χυτού είναι μεγάλο, στο κέντρο του συναντάμε ευμεγέθεις κανονικούς κρυστάλλους, που προέρχονται από ετερογενή φύτρωση.

Η μορφή αυτή εξηγείται, από το ότι η στερεοποίηση προχωρεί κατά στρώματα, από την εξωτερική επιφάνεια του χυτού προς το εσωτερικό. Συγχρόνως, όλες οι δύστηκτες ακαθαρσίες συγκεντρώνονται κατά προτίμηση στο κέντρο του χυτού, για φυσικοχημικούς λόγους.

Η ετερογενής «φύτρωση» παίζει πολύ σπουδαίο ρόλο στη στερεοποίηση των μετάλλων και οδηγεί σε λεπτόκοκκα μέταλλα, που έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Γι' αυτό και η δημιουργία ετερογενών φύτρων επιδιώκεται συχνά στην πράξη με κατάλληλες προσθήκες, που ονομάζονται και προσθήκες εκλέπτυνσης των κόκκων.

Στη στερεοποίηση, σημαντικό ρόλο παίζουν τα πυκνά σε άτομα πλεγματικά επίπεδα, καθώς και οι πυκνότερες σε άτομα διευθύνσεις πάνω σ' αυτά.

Παράγοντες που επηρεάζουν το μέγεθος των κόκκων ενός μετάλλου είναι:

1. Η ταχύτητα πήξης

Ταχεία ψύξη λειωμένου μετάλλου επιτυγχάνεται:

α. Με τη χρησιμοποίηση υλικού επένδυσης με υψηλή θερμική αγωγιμότητα

β. Όταν η σχέση επιφάνειας προς τον όγκο είναι μεγάλη

γ. Όταν το μέταλλο θερμανθεί ελάχιστα μόνον πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του

2. Στοιχεία που δημιουργούν πυρήνες κρυστάλλωσης

α. Ακαθαρσίες

β. Προσθήκες

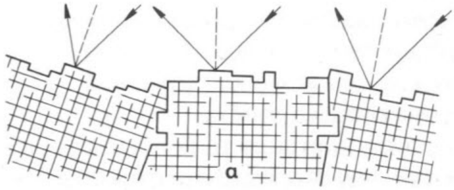
7.1.3. Μικρογραφική δομή των μετάλλων

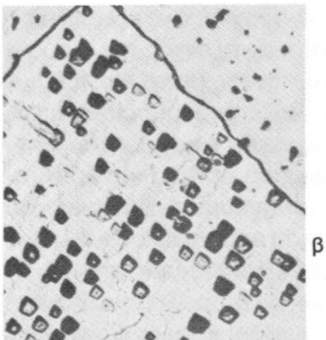
Όπως αναπτύξαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα μέταλλα είναι πολυκρυσταλλικά σώματα, αποτελούνται, δηλαδή, από έναν πολύ μεγάλο αριθμό κρυσταλλιτών (ή κόκκων), που έχουν τυχαίο προσανατολισμό και μέγεθος της τάξης μερικών μικρών (συνήθως 2 - 20 μm). Οι κόκκοι αυτοί είναι υπερβολικά μικροί, για να είναι ορατοί με γυμνό μάτι. Η παρατήρησή τους είναι δυνατή μόνο στο μικροσκόπιο. Μικρογραφική ή μεταλλογραφική μελέτη ενός μετάλλου, ονομάζουμε την παρατήρηση, με τη βοήθεια ειδικού μικροσκοπίου, μιας επίπεδης επιφάνειας του μετάλλου, η οποία έχει στιλβωθεί προσεκτικά και στη συνέχεια έχει προσβληθεί ελαφρά με κατάλληλο χημικό αντιδραστήριο (Εικ. 7.7.).

Με τη μεταλλογραφική παρατήρηση, μπορούμε να διαπιστώσουμε το σχήμα και το μέγεθος των κόκκων, να παρατηρήσουμε τις διάφορες μεταλλικές φάσεις ή ενώσεις ενός κράματος, να ελέγξουμε την ενδεχόμενη ύπαρξη μη μεταλλικών εγκλεισμάτων (ακαθαρσιών) κ.α.

Η μεταλλογραφική μελέτη περιλαμβάνει, τα εξής τρία στάδια:

- **Λείανση και στίλβωση μιας επιφάνειας του δοκιμίου (μηχανική ή ηλεκτρολυτική)**
- **Προσβολή του δοκιμίου (χημική ή ηλεκτρολυτική)**
- **Παρατήρηση και, πιθανώς, φωτογράφιση στο μικροσκόπιο.**





Εικ. 7.7. α) Σχηματική παράσταση τομής μιας επιφάνειας που έχει προσβληθεί από αντιδραστήριο, β) Εικόνα μιας τομής κράματος 75% Au και 25% Pd, που έχει αδροποιηθεί με οξύ. (135 x) (K. Eichner).

Η λείανση και η στίλβωση του δοκιμίου γίνονται μηχανικά, με τη χρήση περιστρεφόμενου λειαντικού τροχού. Το δοκίμιο συγκρατείται συνήθως με το χέρι, σε επαφή με τον περιστρεφόμενο τροχό.

Αν το δοκίμιο είναι πολύ μικρό και δεν είναι εύκολη η συγκράτησή του, τότε ενσωματώνεται σε μια παστίλια ακρυλικού, με ελεύθερη την επιφάνεια που πρόκειται να παρατηρηθεί.

Για την προκαταρκτική εξομάλυνση της επιφάνειας του δοκιμίου, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε σμυριδοτροχό. Τροχίζουμε, πάντως, ελαφρά και ψύχουμε συχνά το δοκίμιο σε νερό, ώστε ν' αποφύγουμε την υπερθέρμανση, που μπορεί να αλλοιώσει τη δομή του μετάλλου. Τη θέρμανση του δοκιμίου αποφεύγουμε, για τον ίδιο λόγο, και στα επόμενα στάδια.

Η λείανση γίνεται με τη βοήθεια σμυριδόχαρτων, που στερεώνονται στην επιφάνεια του περιστρεφόμενου τροχού. Χρησιμοποιούμε διαδοχικά όλο και λεπτότερα σμυριδόχαρτα, αρχίζοντας π.χ. από το Νο 150 και τελειώνοντας με το Νο 1000. Ανάμεσα σε δύο διαδοχικά σμυριδόχαρτα, ξεπλένουμε με νερό, ενώ σε κάθε νέα λείανση στρέφουμε το δοκίμιο κατά 90° σε σχέση με την προηγούμενη θέση και λειαίνουμε μέχρις ότου εξαφανιστούν τελείως τα ίχνη της προηγούμενης λείανσης.

Υπάρχουν διαφόρων τύπων σμυριδόχαρτα, με σμύριδα, κορούνδιο ή σιλικοκαρβίδιο, ορισμένα από τα οποία χρησιμοποιούνται στεγνά και άλλα με ροή νερού, για ψύξη. Η στίλβωση που επακολουθεί γίνεται με τον ίδιο τρόπο, όπως και η λείανση. Δύο είναι τα κυριώτερα λειαντικά μέσα, η σκόνη αλουμίνας και η διαμαντόσκονη.

Η σκόνη αλουμίνας, με διάφορα μεγέθη κόκκου ανάλογα με τον επιδιωκόμενο βαθμό στίλβωσης, χρησιμοποιείται σε υδατικό εναιώρημα και απλώνεται πάνω σ' ένα ύφασμα από βελούδο, που συγκρατείται στην επιφάνεια του τροχού. Η διαμαντόσκονη, με διάφορα μεγέθη κόκκων επίσης, απλώνεται πάνω σε μια τσόχα, που υγραίνεται ελαφρά με κατάλληλο λιπαντικό υγρό ψεκασμού ή πάστα.

Η στίλβωση πρέπει να προχωρήσει, ώσπου η επιφάνεια του δοκιμίου να γίνει τελείως στιλπνή, σαν καθρέφτης, χωρίς χαραγές. Για να γίνει μια σωστή στίλβωση, χρειάζεται μια σχετική πείρα και αρκετή προσοχή. Ιδιαίτερα στα μαλακά μέταλλα, οι χαραγές δεν εξαφανίζονται εύκολα, η επιφάνεια συχνά αναδιπλώνεται τοπικά και κόκκοι του λειαντικού μέσου (σμύριδας) μπορούν να διεισδύσουν στην επιφάνεια, δίνοντας λάθος εντυπώσεις, κατά την παρατήρηση.

Η χρησιμοποίηση διαμαντόσκονης πλεονεκτεί ως πρός τα παραπάνω, γιατί οι κόκκοι της είναι μυτεροί και κοφτεροί, αντίθετα από τους κόκκους της αλουμίνας, που είναι στρογγυλωποί και προκαλούν παραμόρφωση των ανωμαλιών και αναδιπλώσεις.

Η ηλεκτρολυτική λείανση και στίλβωση γίνονται σε ένα και μόνο στάδιο, σε σύγχρονες συσκευές. Μια μικρή επιφάνεια του δοκιμίου διαβρώνεται ηλεκτρολυτικά με κατάλληλο ηλεκτρολύτη, κάτω από καθορισμένες συνθήκες τάσης του ρεύματος, ώστε σε λίγες δεκάδες δευτερολέπτων το δοκίμιο να είναι έτοιμο.

Με τη μέθοδο αυτή, απομακρύνεται τελείως η παραμορφωμένη ή αναδιπλωμένη στοιβάδα της επιφάνειας.

Ο μηχανισμός της ηλεκτρολυτικής λείανσης, στηρίζεται στην εκλεκτική ανοδική διάλυση των αιχμών και άλλων προεξοχών, που παρουσιάζει η αρχικά ανώμαλη επιφάνεια του δοκιμίου.

7.2. Κράματα

7.2.1. Έννοια και ιδιότητες

Τα περισσότερα μέταλλα δεν έχουν ικανοποιητικές μηχανικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε καθαρή μορφή. Καλύτεροι συνδυασμοί ιδιοτήτων επιτυγχάνονται με την ανάμιξη ενός ή περισσότερων στοιχείων, οπότε προκύπτει ένα μεταλλικό κράμα. Τα μεταλλικά κράματα χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην τεχνική και στην οδοντιατρική.

Στη φυσική μεταλλουργία, σαν κράμα ορίζεται ένα σώμα με μεταλλικές ιδιότητες, αποτελούμενο από δύο ή περισσότερα στοιχεία, το ένα τουλάχιστον από τα οποία είναι μέταλλο. Ειδικότερα, τα κράματα που περιέχουν υδράργυρο ονομάζονται αμαλγάματα.

Για την ονομασία των κραμάτων, εκτός από αυτά που αναφέρονται με την εμπειρική τους ονομασία, όπως π.χ. χάλυβας, μπρούντζος, ορείχαλκος, αναφέρεται πρώτο το όνομα του μετάλλου με τη μεγαλύτερη αναλογία και στη συνέχεια το αμέσως επόμενο σε περιεκτικότητα.

Με την κραματοποίηση επιτυγχάνεται η μεταβολή των ιδιοτήτων των καθαρών μετάλλων σε τέτοιο βαθμό, ώστε να σχηματίζεται ένα νέο υλικό, με νέες φυσικοχημικομηχανικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές, οι οποίες εξαρτώνται από τη σύνθεση του κράματος, δεν είναι ο μέσος όρος των ιδιοτήτων των μετάλλων που το αποτελούν, αλλά εντελώς διαφορετικές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το κράμα αργύρου - χρυσού (Ag - Au). Το όριο θραύσης του καθαρού αργύρου είναι 16,8 kg/mm^2 και του χρυσού 12,8 kg/mm^2. Το όριο θραύσης του κράματος Ag - Au, για ισοατομική σύνθεση, είναι 24 kg/mm^2. Αντίθετα, η προσθήκη του χρυσού στον άργυρο ελαττώνει κατά 6 φορές περίπου την ηλεκτρική αγωγιμότητα του αργύρου. Μόνο το ειδικό βάρος ακολουθεί τον κανόνα του μέσου όρου της σύνθεσης.

Τα μέταλλα (ή και τα αμέταλλα), που παίρνουν μέρος στη σύνθεση ενός κράματος, είναι συνήθως πολλά. Ορισμένα απ' αυτά έχουν προστεθεί εκούσια, με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων και ονομάζονται κραματικές προσθήκες. Άλλα πάλι, είναι ακαθαρσίες που προέρχονται από τις πρώτες ύλες και από τα στάδια παραγωγής και κατεργασίας του κράματος. Οι ακαθαρσίες αλλοιώνουν τη σύσταση και τις ιδιότητες του κράματος, γι' αυτό γίνεται προσπάθεια να διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα.

Ανάλογα με τον αριθμό των χημικών στοιχείων που το απαρτίζουν, ένα κράμα λέγεται διμερές, τριμερές... πολυμερές. Σύμφωνα με τα προηγούμενα, όλα σχεδόν τα κράματα είναι πολυμερή, αλλά για απλούστευση τα θεωρούμε διμερή, σπανιότερα τριμερή και σπανιότατα τετραμερή, λαβαίνοντας υπόψη μόνον τα επικρατέστερα στοιχεία, μέσα στα όρια, βέβαια, που η προσέγγιση αυτή είναι δυνατή.

Για την επιλογή ενός κράματος, που προορίζεται για μια συγκεκριμένη χρήση, πρέπει να ληφθούν υπόψη τρεις εξίσου σημαντικοί παράγοντες, οι οποίοι είναι:

- **Οι ιδιότητες χρήσης.** Από τις μηχανικές ιδιότητες χρήσης, μπορούμε να δώσουμε σαν παράδειγμα την αντοχή και τη σκληρότητα, από τις φυσικές, το χρώμα και το συντελεστή θερμικής διαστολής, από τις χημικές, την αντοχή στη διάβρωση, από τις βιολογικές, τη βιοσυμβατότητα, κ.λπ.
- **Οι ιδιότητες μορφοποίησης,** που επιτρέπουν να κατασκευάσουμε από μια μάζα του κράματος ένα αντικείμενο ορισμένης μορφής. Αυτό μπορεί να γίνει με

χύτευση από τήγμα, με πλαστική παραμόρφωση ή μηχανουργικά, με αφαίρεση υλικού. Η δυνατότητα συγκόλλησης είναι επίσης μια χρήσιμη ιδιότητα. Το κάθε κράμα μπορεί να προσφέρεται, σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό, για κατεργασία με τις προηγούμενες τεχνικές. Ενώ οι ιδιότητες χρήσης προσδιορίζονται εύκολα με τις μηχανικές δοκιμές, οι ιδιότητες μορφοποίησης είναι πιο σύνθετες. Η εκτίμησή τους είναι δύσκολη και για τον προσδιορισμό τους απαιτείται βιομηχανική πείρα.

- **Το κόστος των πρώτων υλών και της κατεργασίας,** είναι ο τρίτος αποφασιστικός παράγοντας για την επιλογή και τη χρησιμοποίηση ενός κράματος.

Από πλευράς ιδιοτήτων χρήσης, οι παράγοντες που παίζουν σπουδαίο ρόλο είναι οι εξής:

- **Η χημική σύνθεση.** Τα κύρια κραματικά στοιχεία καθορίζουν τη φύση του κράματος, ενώ τα δευτερεύοντα έχουν σκοπό να βελτιώσουν ορισμένες ιδιότητες. Τέλος, οι ακαθαρσίες επιβάλλεται να μην ξεπερνούν ορισμένα όρια.
- **Η φυσικοχημική σύνθεση.** Στο σημείο αυτό, προτρέχοντας, θ' αναφέρουμε ότι ένα κράμα αποτελείται συχνά από δύο ή τρεις «φάσεις», δηλαδή από κρυσταλλίτες - κόκκους, που έχουν διαφορετική κρυσταλλική δομή και διαφορετική χημική σύνθεση. Το είδος, η σύνθεση και η σχετική αναλογία των φάσεων, καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό τις ιδιότητες και την κατεργασιμότητα ενός κράματος.
- **Η μικρογραφική μορφή.** Αφορά τη μορφή των κόκκων, τις διαστάσεις, το σχετικό προσανατολισμό κ.λπ. Η ύπαρξη κοινού προσανατολισμού των κόκκων, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις μηχανικές ιδιότητες σε μια κατεύθυνση.
- **Η μηχανική κατάσταση του κράματος,** όπως π.χ. η ύπαρξη εσωτερικών τάσεων που παραμένουν από τις μηχανικές και θερμικές κατεργασίες του κράματος, μπορεί να δημιουργήσει ευνοϊκές συνθήκες διάβρωσης (εργοδιάβρωση) ή θραύσης κ.λπ.

Η μελέτη των κραμάτων προϋποθέτει τη γνώση της φυσικοχημικής τους σύνθεσης και της μικρογραφικής τους μορφής, σε οποιαδήποτε θερμοκρασία. Τη γνώση, δηλαδή, των φάσεων και την κατανομή τους. Τις πληροφορίες αυτές, παίρνουμε από τα διαγράμματα ισορροπίας των φάσεων. Τέτοια διαγράμματα υπάρχουν για όλα, σχεδόν, τα διμερή κράματα και δίνουν τις φάσεις και τους χαρακτηριστικούς μετασχηματισμούς τους, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και τη σύνθεση του κράματος.

Σε υψηλή θερμοκρασία, τα κράματα είναι υγρά (τήγματα), ενώ σε χαμηλή θερμοκρασία, είναι στερεά. Ενδιαφέρει, επομένως, να γνωρίζουμε την αναμιξιμότητα των συστατικών - στοιχείων, που τα αποτελούν, στην υγρή και στη στερεή κατάσταση.

7.2.2. Διαλυτότητα των μετάλλων σε υγρή κατάσταση

Σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία τα περισσότερα διμερή κράματα παρουσιάζουν πλήρη διαλυτότητα και ως προς τα δύο στοιχεία, αναμιγνύονται δηλαδή σε οποιαδήποτε αναλογία και λέμε ότι είναι τελείως αναμίξιμα σε υγρή κατάσταση. Ο Au και ο Ag μπορούν, για παράδειγμα, να αναμιχθούν σε οποιαδήποτε αναλογία, δίνοντας ένα ομοιογενές τήγμα, όπως ακριβώς αναμιγνύονται σε οποιαδήποτε αναλογία το νερό με το κρασί. Δίνουν, δηλαδή ένα διάλυμα.

Σπάνια δύο μέταλλα είναι, σε υγρή κατάσταση, μη αναμίξιμα, όπως ο Pb και το Al. Τα δύο αυτά στοιχεία, σε κατάσταση τήγμα-

τος, σχηματίζουν δύο χωριστές στοιβάδες, καθαρού αλουμινίου και καθαρού μολύβδου, όπως το νερό με το λάδι. Σε τέτοιες περιπτώσεις, είναι πολύ δύσκολη ή και αδύνατη η κατασκευή κράματος με τήξη, αφού οι δύο υγρές φάσεις διαχωρίζονται μεταξύ τους.

Αρκετά πιο συνηθισμένη, είναι η περίπτωση μερικής αναμιξιμότητας, κατά την οποία σχηματίζονται δύο διαλύματα. Παράδειγμα, το διμερές κράμα Cu-Pb. Η υγρή φάση περιέχει κυρίως Cu, που είναι κορεσμένος σε Pb, ενώ η άλλη φάση περιέχει Pb, κορεσμένο σε Cu. Τα δύο αυτά διαλύματα δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους και σχηματίζουν δύο χωριστές στοιβάδες.

7.2.3. Διαλυτότητα των μετάλλων σε στερεή κατάσταση

Ανάλογα φαινόμενα, συμβαίνουν στη στερεή κατάσταση. Δύο μέταλλα μπορούν να είναι τελείως αναμίξιμα, μερικώς αναμίξιμα ή μη αναμίξιμα.

Στην περίπτωση τέλειας αναμιξιμότητας, τα άτομα των δύο μετάλλων αναμιγνύονται υπό οποιαδήποτε αναλογία, για να δώσουν έναν ομοιογενή κρυσταλλίτη - κόκκο. Ο Au και ο Ag είναι δύο μέταλλα, που αναμιγνύονται στη στερεή κατάσταση σε οποιαδήποτε αναλογία. Αυτό είναι δυνατό, γιατί τα δύο μέταλλα μοιάζουν πάρα πολύ: (1) από χημική άποψη, είναι μονοσθενή στοιχεία, (2) από άποψη ατόμων, έχουν περίπου το ίδιο μέγεθος ατόμου και (3) από κρυσταλλογραφική άποψη, κρυσταλλώνονται στον τύπο της εδροκεντρωμένης κυβικής δομής.

Αν λοιπόν, το τήγμα Au-Ag στερεοποιηθεί, θα δώσει ένα πολυκρυσταλλικό στερεό, αποτελούμενο από κόκκους της ίδιας δομής (εδροκεντρωμένης κυβικής) και της ίδιας χημικής σύστασης. Μέσα στον κάθε κόκκο, τα άτομα Au και Ag είναι τυχαία κατανεμημένα, με αποτέλεσμα να σχηματίζουν έναν κρύσταλλο με χημική ομοιογένεια. **Η εικόνα αυτή θυμίζει διάλυμα, γι' αυτό λέμε, ότι τα δύο στοιχεία σχηματίζουν ένα διάλυμα σε στερεή κατάσταση, το στερεό διάλυμα.**

Η περίπτωση μερικής αναμιξιμότητας στη στερεή κατάσταση είναι η πιο συνηθισμένη. Όταν τα δύο μέταλλα διαφέρουν σημαντικά ως πρός το μέγεθος των ατόμων, το σθένος ή τη δομή, είναι φανερό ότι δεν μπορούν να σχηματίσουν ένα ενιαίο στερεό διάλυμα.

Στην περίπτωση αυτή, κατά τη στερεοποίηση, παίρνουμε ένα πολυκρυσταλλικό στερεό, που αποτελείται από κρυστάλλους δύο ειδών. Το κάθε είδος κρυστάλλου, αποτελεί ένα διαφορετικό στερεό διάλυμα. Σαν παράδειγμα, αναφέρουμε το κράμα Sb-Pb. Τα δύο μέταλλα είναι τελείως αναμίξιμα στην κατάσταση τήγματος. Στη στερεή κατάσταση όμως, τα δύο μέταλλα είναι μερικώς αναμίξιμα, δηλαδή δε σχηματίζουν ένα ενιαίο στερεό διάλυμα, υπό οποιαδήποτε αναλογία. Στη θερμοκρασία των 200°C, λόγου χάρη, το πολυκρυσταλλικό στερεό, που έχει προκύψει από την πήξη ενός κράματος Sb-40%Pb, θα αποτελείται από κόκκους δύο ειδών: α) κόκκους με την κρυσταλλική δομή του αντιμονίου (ρομβοεδρική), μέσα στους οποίους ο μόλυβδος έχει διαλυθεί σε περιεκτικότητα περίπου 12% και β) κόκκους με την κρυσταλλική δομή του μολύβδου (εδροκεντρωμένη κυβική), όπου το αντιμόνιο έχει διαλυθεί σε αναλογία περίπου 1%. Λέμε, τότε, ότι το στερεό κράμα είναι διφασικό, αποτελείται δηλαδή από δύο φάσεις - δύο στερεά διαλύματα. Στο μικροσκόπιο, παρατηρούμε ότι αποτελείται από δύο ειδών κόκκους. Έτσι, ενώ σε μακροσκοπική κλίμακα το κράμα είναι ομοιογενές, όταν κατεβούμε στην μικροσκο-

πική κλίμακα των 10 - 30μm, το κράμα είναι ανομοιογενές. Σύμφωνα με τα προηγούμενα και θεωρώντας το ίδιο παράδειγμα των κραμάτων Sb-Pb στη θερμοκρασία των 200°C, η διαλυτότητα του Pb στο Sb είναι 12% και του Sb στον Pb είναι 1%. Έτσι, ένα κράμα Sb-8% Pb είναι μονοφασικό, γιατί όλος ο Pb διαλύεται στο Sb. Το ίδιο συμβαίνει και σ' ένα κράμα Pb-0,5% Sb.

Θα πρέπει να σημειώθει ότι, όπως συμβαίνει και στα χημικά διαλύματα, η διαλυτότητα είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και είναι, κατά κανόνα, μεγαλύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Θ' αναφέρουμε, τέλος, την περίπτωση κατά την οποία δύο μέταλλα δεν αναμιγνύονται καθόλου στη στερεή κατάσταση (σε καμία αναλογία και σε καμία θερμοκρασία). Χαρακτηριστικό παράδειγμα μη αναμίξιμων μετάλλων σε στερεή κατάσταση, είναι ο Zn και ο Pb. Ένα οποιοδήποτε κράμα αυτών των μετάλλων σε στερεή κατάσταση, παρουσιάζεται διφασικό. Η μια φάση είναι ο μόλυβδος, (εδροκεντρωμένης κυβικής δομής) και η άλλη ο ψευδάργυρος (εξαγωνικής δομής μεγάλης πυκνότητας). Στην περίπτωση αυτή, δεν είναι οι φάσεις στερεά διαλύματα (αφού δεν υπάρχει αμοιβαία διαλυτότητα των μετάλλων), αλλά τα ίδια τα μέταλλα.

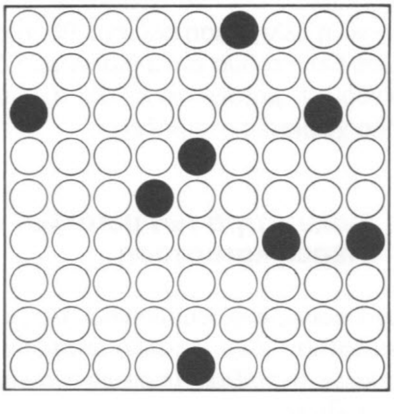
7.2.4. Τα στερεά διαλύματα

Την έννοια του στερεού διαλύματος, δώσαμε στην προηγούμενη παράγραφο. Στα περισσότερα κράματα, το ένα μέταλλο (σε ορισμένες περιπτώσεις και αμέταλλο) ενσωματώνεται μέσα στον κρύσταλλο του άλλου μετάλλου του κράματος, δίνοντας ένα στερεό διάλυμα.

Διακρίνουμε δύο τύπους στερεών διαλυμάτων:

- **Τα στερεά διαλύματα αντικατάστασης**
- **Τα στερεά διαλύματα παρεμβολής.**

Στα στερεά διαλύματα αντικατάστασης, άτομα του ενός μετάλλου αντικαθιστούν ισάριθμα άτομα του άλλου μετάλλου, σε τυχαίες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος. Τα περισσότερα διμερή κράματα μετάλλων, δίνουν στερεά διαλύματα αντικατάστασης (Εικ. 7.8.).

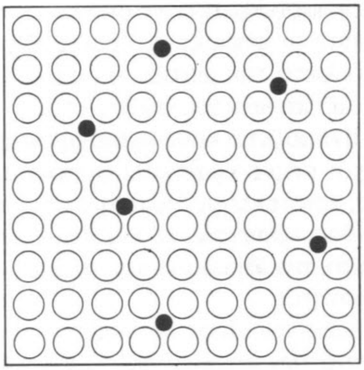


Εικ. 7.8. Στερεό διάλυμα αντικατάστασης.

Στα στερεά διαλύματα παρεμβολής, που σχηματίζονται κυρίως σε διμερή κράματα μετάλλου - αμετάλλου, τα άτομα του αμετάλλου, που είναι μικρά, παρεμβάλλονται στα κενά του πλέγματος, που απομένουν ανάμεσα στα ογκωδέστερα άτομα του μετάλλου (Εικ. 7.9.).

Τα άτομα παρεμβολής δε μετέχουν, λοιπόν, στη δομή, αλλά καταλαμβάνουν πολύ λίγα από τα πολυάριθμα κενά που υπάρχουν μέσα στον κρύσταλλο.

Ο τύπος του στερεού διαλύματος σε ένα κράμα, μπορεί να ερμηνευτεί με βάση το μέγεθος του ατόμου και την ηλεκτρονική δομή των στοιχείων που το αποτελούν.



Εικ. 7.9. Στερεό διάλυμα παρεμβολής.

Τα στερεά διαλύματα αντικατάστασης σχηματίζονται, όταν τα άτομα των δύο στοιχείων είναι παραπλήσια σε μέγεθος και, συγκεκριμένα, όταν η ατομική τους ακτίνα δε διαφέρει περισσότερο από 14%. Μάλιστα, για να έχουμε πλήρη αναμιξιμότητα, θα πρέπει η παραπάνω διαφορά να μην ξεπερνάει το 8% και, όπως είναι αυτονόητο, τα δύο στοιχεία να έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή.

Ευνοϊκός παράγοντας, για το σχηματισμό στερεού διαλύματος αντικατάστασης, είναι η ηλεκτροχημική ομοιότητα των στοιχείων. Αν τα στοιχεία απέχουν πολύ στο περιοδικό σύστημα (δηλαδή αν το ένα είναι ηλεκτροθετικό και το άλλο ηλεκτραρνητικό), τείνουν να σχηματίσουν χημική ένωση και όχι στερεό διάλυμα.

Η αμοιβαία διαλυτότητα των στοιχείων είναι μεγάλη, όταν τα δύο στοιχεία έχουν το ίδιο σθένος. Αν το σθένος είναι διαφορετικό, περισσότερο διαλύεται το στοιχείο με το μεγαλύτερο σθένος.

Για τα στερεά διαλύματα παρεμβολής, τον κυριότερο ρόλο παίζει το σχετικό μέγεθος των ατόμων. Το ένα άτομο πρέπει να είναι μικρό, για να μπορεί να παρεμβάλλεται στα κενά του πλέγματος του άλλου, χωρίς να το παραμορφώνει υπερβολικά.

Χωρίς να μπούμε σε λεπτομέρειες, θα πούμε ότι τα μόνα στοιχεία που παρεμβάλλονται στο πλέγμα άλλων είναι το H (πολύ μικρό), που πρακτικά διαλύεται σε όλα τα μέταλλα, ο C που διαλύεται στο Fe και αποτελεί τη βάση σχηματισμού των χαλύβων και χυτοσιδήρων και τέλος το N και το B, που διαλύονται επίσης στο Fe.

7.3. Διαγράμματα ισορροπίας των φάσεων

Χαρακτηριστικό γνώρισμα των διαλυμάτων, είναι η ομοιογένεια και η μεταβλητή τους σύσταση. Τα κράματα στην υγρή ή τη στερεή κατάσταση, μπορεί να θεωρηθούν διαλύματα (δηλαδή συστήματα) ομοιογενή ή ετερογενή.

Σύστημα ονομάζεται μια ποσότητα ύλης, η οποία είναι κατά τέτοιο τρόπο απομονωμένη από το περιβάλλον, ώστε να μπορούν να μελετηθούν μόνον οι μεταβολές που επέρχονται στο σύστημα.

Αν τα μέρη που αποτελούν το σύστημα έχουν την ίδια χημική σύσταση και τις ίδιες φυσικές ιδιότητες, σε όλη την έκταση του συστήματος, τότε αυτό λέγεται ομοιογενές. Αντίθετα, ετερογενές ονομάζεται το σύστημα, που τα ομοιογενή μέρη από τα οποία αποτελείται έχουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες και διαχωρίζονται μεταξύ τους με οριακές επιφάνειες.

Φάσεις ονομάζονται τα μέρη ενός συστήματος που έχουν απαραίτητα διαστάσεις μεγαλύτερες από τις μοριακές και είναι σε όλη την έκταση ομοιογενή ως προς τη χημική σύσταση, τη δομή και τις φυσικές ιδιότητες, χωρίζονται δε μεταξύ τους με οριακές επιφάνειες.

Ένα σύστημα μπορεί να αποτελείται από

μια ή περισσότερες φάσεις. Στα ομοιογενή συστήματα υπάρχει ομοιογενής ισορροπία, αποτελούνται δηλαδή από μια μόνο φάση, υγρή, στερεή ή αέρια.
Μια φάση δεν είναι απαραίτητο να αποτελείται από μια ενιαία χημική ουσία, παρ' όλο που πρέπει να είναι ομοιογενής. Για παράδειγμα, ο ατμοσφαιρικός αέρας που υπάρχει, υπό κανονικές συνθήκες, μέσα σε ένα δοχείο αποτελεί μια φάση (αέρια), παρά το γεγονός ότι ο αέρας αποτελείται από διάφορα στοιχεία (οξυγόνο, άζωτο κ.λπ.). Αντίθετα, αν σ' ένα κλειστό δοχείο βρίσκονται σε ισορροπία οι χημικές ενώσεις: ανθρακικό ασβέστιο (στερεό), οξείδιο του ασβεστίου (στερεό) και διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με την αντίδραση

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

το σύστημα είναι ετερογενές, επειδή αποτελείται από τρείς φάσεις (δύο στερεές και μια αέρια).
Μια φάση δεν είναι απαραίτητο να είναι συνεχόμενη, αλλά μπορεί να βρίσκεται με τη μορφή ομοιογενών κρυστάλλων, οι οποίοι διακόπτονται από κάποια άλλη φάση (σε διασπορά).
Το σύνολο των συστατικών που απαρτίζουν ένα κράμα, αποτελεί ένα θερμοδυναμικό σύστημα. Προκειμένου να επιτευχθεί ισορροπία του συστήματος, πρέπει το κράμα να θερμανθεί, ώστε να αντιδράσουν μεταξύ τους τα διάφορα στοιχεία, από τα οποία αυτό αποτελείται.
Η απαραίτητη θερμοκρασία είναι, συνήθως, η θερμοκρασία τήξης του κράματος, κατά την οποία επιτυγχάνεται πλήρης ανάμιξη των διαφόρων συστατικών. Εάν, στη συνέχεια το κράμα ψυχθεί σιγά - σιγά, τότε τα διάφορα στοιχεία που το απαρτίζουν εμφανίζουν μια αλληλεπίδραση και δημιουργούνται οι χαρακτηριστικές, για την ισορροπία του συστήματος, φάσεις.
Στην περίπτωση της ισορροπίας, ένα σύστημα x δεν αποτελείται μόνο από x συστατικά, αλλά από φ φάσεις, οι οποίες δημιουργούνται μετά την μεταξύ τους αντίδραση των x συστατικών του συστήματος.
Φάση ονομάζεται κάθε περιοχή ενός κράματος, η οποία εμφανίζει φυσική ομοιογένεια, αποτελείται δηλαδή από ένα μόνον είδος κρυστάλλων και έχει την ίδια σύσταση, την ίδια δομή και τις ίδιες φυσικές ιδιότητες.
Ο αριθμός, το είδος, η πυκνότητα και η ποσότητα των φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους, αποτελούν το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων του κράματος.
Όταν ένα κράμα βρίσκεται σε ισορροπία, η μικροσκοπική του δομή εξαρτάται από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος και την πυκνότητά του. Η πίεση δεν επιδρά στις συνθήκες, κάτω από τις οποίες γίνεται η επεξεργασία των κραμάτων. Η ισορροπία ενός συστήματος έχει επιτευχθεί, όταν στο εσωτερικό του κράματος δε γίνονται διεργασίες, που μπορούν να αλλάξουν τη δομή του. Επειδή, όμως, τέτοιες διεργασίες ενδεχομένως γίνονται, πολύ αργά, ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες – π.χ. η εξισορρόπιση τοπικών διαφορών συγκέντρωσης μέσω διάχυσης – πρέπει, για να βρεθεί ένα κράμα σε πραγματική κατάσταση ισορροπίας, να έχει υποστεί θερμική κατεργασία ομοιογενοποίησης ή να έχει ψυχθεί πολύ αργά (0,5°C/min).
Η κατάσταση ισορροπίας μεταξύ των διαφόρων φάσεων, συνίσταται στο ότι ίσες ποσότητες ύλης μετατρέπονται αμοιβαία από τη μια φάση στην άλλη.
Η γνώση των φάσεων (των περιοχών με φυσική ομοιογένεια) ενός κράματος και η κατανομή τους περιγράφονται, επακριβώς, εάν καταγράψουμε τις μεταβολές της συγκέντρωσης του κράματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Το διάγραμ-

μα που προκύπτει, ονομάζεται διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων του συγκεκριμένου κράματος.

Τα διαγράμματα αυτά είναι γραφικές παραστάσεις, οι οποίες καταγράφουν κάθε μεταβολή ενός συστήματος και κατ' επέκταση ενός κράματος. Στα διαγράμματα αυτά, στους άξονες των τετμημένων αναγράφονται οι περιεκτικότητες σε βάρος και τα άτομα των στοιχείων του κράματος. Στους άξονες των τεταγμένων αναφέρονται οι θερμοκρασίες.

Τέτοια διαγράμματα υπάρχουν για όλα τα διμερή κράματα και δίνουν, εκτός από τη σύσταση του κράματος στις διάφορες θερμοκρασίες και πολλές πληροφορίες για τη μεταλλουργική συμπεριφορά του.

7.3.1. Διαγράμματα ισορροπίας κραμάτων με πλήρη αναμιξιμότητα.

Τα κράματα που παρουσιάζουν πλήρη αναμιξιμότητα των συστατικών τους, τόσο σε υγρή, όσο και σε στερεή κατάσταση, δίνουν τα απλούστερα διαγράμματα ισορροπίας των φάσεων. Στην εικόνα 7.10. υπάρχει σαν παράδειγμα το διάγραμμα ισορροπίας του διμερούς κράματος Ag-Au. Για λόγους πρακτικούς οι ποσότητες δίνονται σε βάρος επί τοις εκατό.

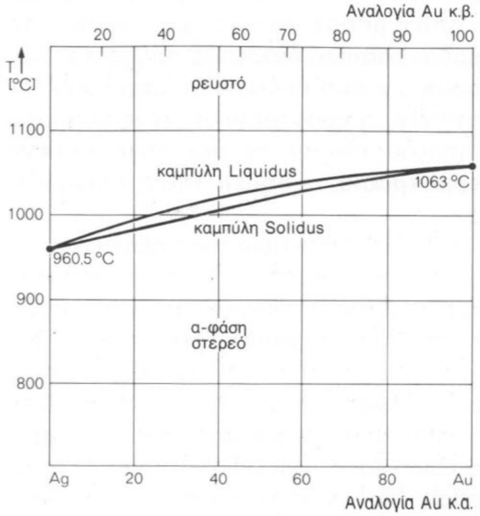
Στο διάγραμμα διακρίνονται τρεις περιοχές. Στην επάνω περιοχή, των υψηλών θερμοκρασιών, το κράμα βρίσκεται σε ρευστή κατάσταση. Η περιοχή αυτή του ρευστού κράματος διαχωρίζεται, από τις χαμηλότερες θερμοκρασίες, με μια καμπύλη που ονομάζεται καμπύλη Liquidus. Στο κράμα Ag-Au η καμπύλη Liquidus ανεβαίνει σταθερά από τον Ag προς το Au. Κάτω από την καμπύλη Liquidus βρίσκεται η καμπύλη Solidus, που διαχωρίζει την περιοχή κάτω από την οποία το κράμα εμφανίζεται στερεό.

Το κράμα Ag-Au κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα, δημιουργώντας κρυστάλλους αντικατάστασης, δηλαδή τα άτομα Ag και Au είναι κατανεμημένα – ανάλογα με την αναλογία στην οποία βρίσκονται – τυχαία στις θέσεις του δικτυωτού του κρυστάλλου.

Τα κράματα Ag-Au αποτελούνται, τόσο στη στερεή όσο και στην υγρή κατάσταση, από μια μόνον ομοιογενή φάση. Ανάμεσα στις δύο αυτές ομοιογενείς καταστάσεις, την υγρή – πάνω από την καμπύλη Liquidus – και τη στερεή – κάτω από την καμπύλη Solidus – βρίσκεται το θερμοκρασιακό διάστημα τήξης του κράματος, όπου συνυπάρχουν η υγρή και η στερεή φάση.

Κατά την ψύξη από τη ρευστή κατάσταση, στους 1063°C αρχίζει η κρυστάλλωση του καθαρού χρυσού (Εικ. 7.10.) και στους 960,5 °C του καθαρού αργύρου.

Κατά την ψύξη ενός κράματος μέχρι τη θερμοκρασία Liquidus – η οποία αντιστοι-



Εικ. 7.10. Διάγραμμα ισορροπίας κράματος Ag - Au (Hansen - Anderko, από Gasser).

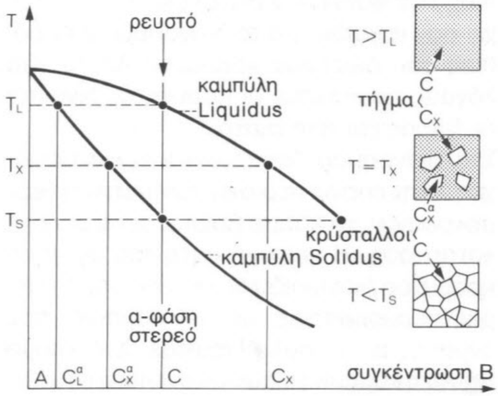
χεί στη δεδομένη αναλογία στοιχείων – δε δημιουργούνται στερεοί κρύσταλλοι. Μόλις επιτευχθεί η θερμοκρασία Liquidus αρχίζει, μέσα στο ρευστό κράμα, η δημιουργία μικρών κρυστάλλων. Εάν σταματήσουμε να ψύχουμε το κράμα, διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή, σε κάποιο σημείο που βρίσκεται ανάμεσα στις καμπύλες Liquidus και Solidus, τότε σταματά η αύξηση των κρυστάλλων που δημιουργήθηκαν, ενώ δε δημιουργούνται επιπλέον κρύσταλλοι. Όσο η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, δε μεταβάλλεται η σχέση μεταξύ ρευστού και ήδη κρυσταλλοποιημένου κράματος. Υπάρχει, δηλαδή, ένα μίγμα δύο διαφορετικών φάσεων (υγρής και στερεής). Μόνο με τη συνέχιση της ψύξης, συνεχίζουν να αυξάνονται οι κρύσταλλοι. Στη θερμοκρασία Solidus έχει τελειώσει η κρυστάλλωση του κράματος και το κράμα βρίσκεται σε στερεή κατάσταση.

Η διαδικασία της κρυστάλλωσης ενός κράματος γίνεται μέσα σε μια περιοχή θερμοκρασίας, η οποία ονομάζεται θερμοκρασιακό διάστημα πήξης ή τήξης και το οποίο μπορεί να είναι αρκετά ευρύ (το θερμοκρασιακό διάστημα πήξης π.χ. των κραμάτων Au-Pt εκτείνεται μέχρι 300°C). Αντίθετα, η κρυστάλλωση ενός καθαρού μετάλλου γίνεται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, το σημείο τήξης του μετάλλου.

Η συνολική διαδικασία της πήξης είναι κάπως πιο πολύπλοκη, απ' όσο την περιγράψαμε παραπάνω. Οι κρύσταλλοι (αντικατάστασης) που κατακρημνίζονται πρώτοι, δεν έχουν την ίδια σύσταση με τους κρυστάλλους (αντικατάστασης) του τήγματος. Όσο χαμηλώνει η θερμοκρασία, μεταβάλλεται η σύσταση και σ' αυτούς τους κρυστάλλους, καθώς και στους κρυστάλλους του ρευστού κράματος που τους περιβάλλουν. Παραμένει, όμως, αμετάβλητη η συνολική αναλογία στερεής και ρευστής φάσης.

Η μετατόπιση (μεταβολή) της σύστασης μεταξύ των κρυσταλλιτών και της ρευστής μάζας του μετάλλου , γίνεται αντιληπτή από το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων (Εικ. 7.11.).

Το υποτιθέμενο κράμα με τη σύσταση C ψύχεται μέχρι τη θερμοκρασία T_L. Η σύσταση των κρυσταλλιτών που κατακρημνίζονται σ' αυτή τη θερμοκρασία, φαίνεται στο σημείο που τέμνεται η καμπύλη Solidus από την οριζόντια γραμμή που περνάει από το σημείο T_L. Η σύσταση του ρευστού κράματος παραμένει πρακτικά αμετάβλητη στο σημείο C (σημείο τομής με την καμπύλη Liquidus). Εάν συνεχίσουμε την ψύξη μέχρι τη θερμοκρασία T_x, τότε στο σημείο τομής της οριζόντιας με την καμπύλη Solidus διαβάζουμε τη σύσταση των στερεών κρυστάλλων C_x^a και στο σημείο τομής με την καμπύλη Liquidus, τη σύσταση της υπόλοιπης ρευστής μάζας C_x. Οι κρυσταλλίτες που κατακρημνίζονται πρώτοι, στη θεμοκρασία T_L, έχουν στο μεταξύ μεταβάλλει – μέσω διάχυσης – τη σύστασή τους, ώστε στη θεμοκρασία T_x να έχουν την



Εικ. 7.11. Συμπεριφορά των κραμάτων μέσα στο θερμοκρασιακό διάστημα τήξης (Gasser).

ίδια σύσταση με τους κρυσταλλίτες του σημείου ισορροπίας της στερεής φάσης πάνω στην καμπύλη Solidus.

Εάν η θερμοκρασία συνεχίσει να πέφτει μέχρι το σημείο T_s, τότε η σύσταση της στερεής φάσης συμπίπτει πάλι με τη σύσταση C του κράματος. Αυτό σημαίνει, ότι σ' αυτή τη θερμοκρασία η υπόλοιπη ρευστή μάζα – η οποία θα έπρεπε να έχει μια διαφορετική σύσταση – έχει τελείως κρυσταλλωθεί. Κάτω από τη θερμοκρασία T_s, το κράμα αποτελείται από μια μόνο φάση.

Προκειμένου η πορεία της ψύξης να είναι αυτή που περιγράψαμε παραπάνω, χρειάζεται η ψύξη να γίνει αργά, αλλοιώς δεν έχουν δυνατότητα οι πρωτοδημιουργούμενοι κρυσταλλίτες να μεταβάλλουν τη σύστασή τους. Η διάχυση, μέσω της οποίας επέρχεται η εξισορρόπιση της σύστασης, γίνεται γρήγορα μόνον σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες πρακτικά σταματά, οι τοπικές διαφορές στη σύσταση μονιμοποιούνται και χρειάζεται να ξαναθερμανθεί το χυτό για να ξεκινήσει εκ νέου η διάχυση.

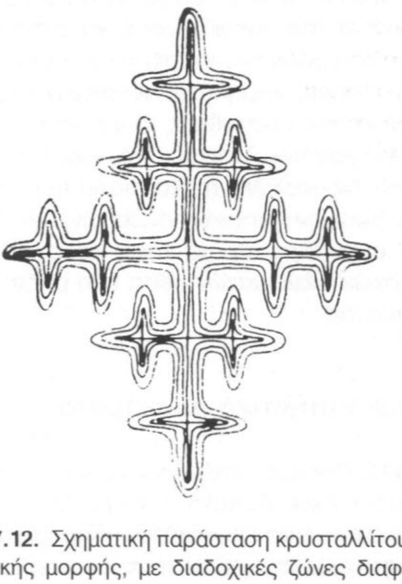
Επειδή, στην πράξη, ο ρυθμός ψύξης των κραμάτων είναι ταχύς, τα περισσότερα κράματα μετά τη στερεοποίησή τους βρίσκονται σε κατάσταση μετασταθούς (ασταθούς) ισορροπίας.

Η μετασταθής αυτή ισορροπία οφείλεται στο γεγονός, ότι στη στερεή κατάσταση δεν είναι εύκολη η διάχυση των ατόμων των συστατικών που αποτελούν το κράμα, ώστε αυτά να πάρουν θέσεις ισορροπίας.

Στην υγρή κατάσταση τα άτομα έχουν μεγάλη κινητικότητα, με αποτέλεσμα να έχουν σχετική ελευθερία στο να πετύχουν θέσεις ισορροπίας.

Αντίθετα, στη στερεή κατάσταση, όπως αναφέρθηκε, η διάχυση των ατόμων δεν είναι εύκολη ή γίνεται πολύ αργά. Αφήνοντας το κράμα να κρυώσει με αργό ρυθμό, δίνεται στα άτομα των στοιχείων του η δυνατότητα να διαχυθούν και να τοποθετηθούν σε θέσεις χαμηλής ενέργειας, θέσεις που υπαγορεύονται από τη θερμοδυναμική του συστήματος. Η γρήγορη ψύξη του κράματος, έχει σαν αποτέλεσμα την αναστολή της διάχυσης των ατόμων των κρυστάλλων, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι αυτοί, παρ' όλο ότι είναι της ίδιας φάσης, να έχουν χημική ανομοιογένεια και να αποτελούνται από ζώνες με αυξανόμενη περιεκτικότητα του ενός συστατικού από το κέντρο προς την περιφέρεια (Εικ. 7.12.). Αυτό συμβαίνει, γιατί ορισμένα από τα συστατικά του κράματος κατά την ψύξη κρυσταλλώνονται νωρίτερα από τα άλλα.

Το φαινόμενο αυτό της χημικής ανομοιογένειας των κρυστάλλων, ονομάζεται μικροδιαφορισμός και έχει επίπτωση στο κράμα, επειδή μειώνει τις καλές μηχανικές του ιδιότητες, καθώς και την αντοχή του στη διάβρωση.

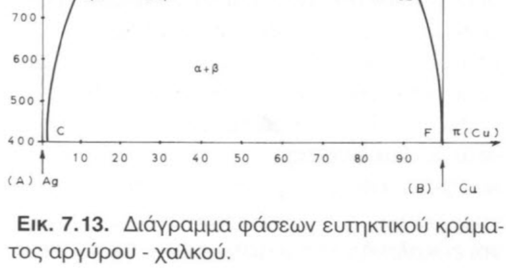


Εικ. 7.12. Σχηματική παράσταση κρυσταλλίτου δεντριτικής μορφής, με διαδοχικές ζώνες διαφορετικής περιεκτικότητας. (Κονοφάγος).

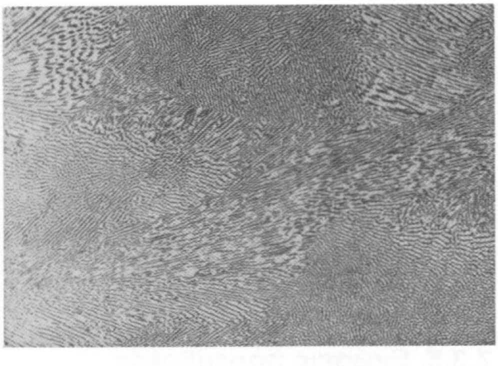
Ο μικροδιαφορισμός είναι περισσότερο έντονος, όσο μεγαλύτερο είναι το θερμοκρασιακό διάστημα πήξης του κράματος, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση μεταξύ των καμπυλών Solidus-Liquidus και όσο πιο γρήγορη είναι η πήξη του κράματος.
Στα καθαρά μέταλλα δεν παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο, γιατί έστω και άν ορισμένα τμήματα κρυσταλλωθούν νωρίτερα, το σύνολο των άλλων τμημάτων έχει την ίδια σύσταση.
Η αναστολή, γενικά, της διάχυσης των ατόμων των στοιχείων που σχηματίζουν ένα κράμα είναι πολύ συχνό φαινόμενο και εξαιτίας του πρέπει να υποβάλλεται το κράμα σε ορισμένες θερμικές κατεργασίες, που σκοπό έχουν τη βελτίωση των ιδιοτήτων του.
Οι θερμικές κατεργασίες, όπως θα δούμε, δεν είναι τίποτε άλλο από επαναθέρμανση των μετάλλων ή των κραμάτων σε θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία τέλους της πήξης, οπότε δίνεται η απαιτούμενη ενέργεια στα άτομα, ώστε να διαχυθούν μέσα στη μάζα του στερεού και να καταλάβουν θέσεις χαμηλότερης ενέργειας, δηλαδή θέσεις ευσταθούς ισορροπίας.
Η ενέργεια που δίνεται, υπό μορφή θερμότητας, διευκολύνει τη διασπορά των διαφόρων φάσεων ή χημικών ενώσεων, που πιθανόν συνυπάρχουν με τους κρυστάλλους στερεών διαλυμάτων μέσα στη μάζα ενός κράματος.

7.3.2. Ευτηκτικά συστήματα

Αναφερθήκαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο στα διαγράμματα ισορροπίας διμερών κραμάτων, που εμφανίζουν πλήρη αναμιξιμότητα των στοιχείων τους σε στερεή κατάσταση (στερεά διαλύματα). Υπάρχει, όμως και μια κατηγορία κραμάτων, τα οποία δε σχηματίζουν στερεά διαλύματα, αλλά αποτελούν μίγματα των φάσεων των στοιχείων από τα οποία αυτά αποτελούνται.
Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελούν τα κράματα Ag-Cu (Εικ. 7.13.). Παρά το γεγονός, ότι τόσο ο Ag όσο και ο Cu κρυσταλλώνονται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα, δεν εμφανίζουν, σε στερεή κατάσταση, πλήρη αναμιξιμότητα και σχηματίζουν πρακτικά αμιγείς κρυστάλλους Ag και Cu. Στο μεταλλογραφικό δοκίμιο της εικόνας 7.14. οι σκοτεινόχρωμοι κρυσταλλίτες αντιστοιχούν στο Cu και οι ανοιχτόχρωμοι στον Ag. Οι κρύσταλλοι του Ag δεν είναι, εντούτοις, τελείως καθαροί από άτομα Cu. Το ίδιο ισχύει για τους κρύσταλλους του Cu. Αυτές τις φάσεις ονομάζουμε a-Ag και a-Cu φάσεις. Η μέγιστη διαλυτότητα του Cu στον Ag, για κάθε θερμοκρασία, προκύπτει από το διάγραμμα ισορροπίας (Εικ. 7.13).
Το αξιοσημείωτο σ' αυτά τα κράματα είναι, ότι για ορισμένη εκατοστιαία αναλογία των συστατικών τους, υπάρχει θερμοκρασία πήξης, η οποία εκφράζεται από σημείο, όπως στα καθαρά μέταλλα. Το σημείο αυτό ονομάζεται ευτηκτικό και εκφράζει την ευτηκτική σύνθεση του κρά-



Εικ. 7.13. Διάγραμμα φάσεων ευτηκτικού κράματος αργύρου - χαλκού.



Εικ. 7.14. Μεταλλογραφική εικόνα ενός ευτηκτικού κράματος Ag - Cu 400 x (Cendres and Métaux S.A.).

ματος.

Η ευτηκτική σύνθεση των κραμάτων αυτών μοιάζει με χημική ένωση, γιατί έχει πάντα σταθερή αναλογία συστατικών. Χαρακτηριστικό των κραμάτων αυτού του τύπου είναι, ότι ανεξάρτητα από την εκατοστιαία αναλογία των συστατικών τους στερεοποιούνται στην ίδια πάντοτε θερμοκρασία, που είναι αυτή του ευτηκτικού σημείου.

Παρατηρώντας το διάγραμμα του κράματος Ag-Cu (Εικ. 7.13) βλέπουμε ότι, στο σημείο Ε (ευτηκτικό) έχουμε ισορροπία τριών φάσεων: της υγρής (l) και των στερεών α και β. Η γραμμή BEG χαρακτηρίζεται ευτηκτική ευθεία και αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία κάτω από την οποία στερεοποιείται το κράμα οποιασδήποτε περιεκτικότητας.

Στο διάγραμμα βλέπουμε επίσης, ότι υπάρχουν δύο ακραίες περιοχές, η α και η β, στις οποίες έχουμε στερεά διαλύματα αντικατάστασης.

Η καμπύλη Liquidus για το στερεό διάλυμα α, είναι η AE και η Solidus είναι η ABE.

Η καμπύλη Liquidus, για το στερεό διάλυμα β, είναι η DE και η Solidus είναι η DGE.

Τα κράματα με συστάσεις πάνω από εκείνη της ευτηκτικής, ονομάζονται υπερευτηκτικά και με συστάσεις κάτω από την ευτηκτική, υποευτηκτικά.

Τα κράματα ευτηκτικού τύπου είναι ψαθυρά, αλλά έχουν μεγάλη σκληρότητα και η ανθεκτικότητά τους πολλές φορές είναι μεγαλύτερη από εκείνη των στοιχείων που τα αποτελούν. Χρησιμοποιούνται ευρέως, γιατί η θερμοκρασία τήξης τους είναι, αρκετές φορές, πολύ χαμηλή και οπωσδήποτε χαμηλότερη από το σημείο τήξης του πιο εύτηκτου στοιχείου.

Έτσι, για κατασκευή π.χ. τυπογραφικών στοιχείων χρησιμοποιείται το κράμα Pb-Sb, το οποίο επειδή έχει χαμηλό σημείο τήξης ευτηκτικής σύνθεσης (247°C) χύνεται εύκολα, ενώ παράλληλα το αντιμόνιο που περιέχει του δίνει μεγάλη σκληρότητα. Το τετραμερές κράμα των Wood και Dactet (Bi-Cd-Pb-Sn) με ευτηκτική θερμοκρασία 60°C, χρησιμοποιείται σαν σκέπασμα οπών σε σωλήνες νερού για την πρόληψη πυρκαγιών.

Τα ευτηκτικά κράματα χρησιμοποιούνται, επίσης, σε αντιστάσεις για τη διακοπή του ηλεκτρικού ρεύματος, μετά από υπερθέρμανση των αγωγών. Τέλος, σε πολλές κολλήσεις χρησιμοποιούνται ευτηκτικά κράματα για εύκολη συγκόλληση μετάλλων.

Το μεγάλο μειονέκτημα των ευτηκτικών κραμάτων είναι η μικρή αντοχή τους στη διάβρωση. Γι'αυτό και στην οδοντιατρική χρησιμοποιούνται μόνο σε ορισμένες χρυσοκολλήσεις, καθώς και ως διεσπαρμένες φάσεις σε μικρό ποσοστό μέσα σε κράματα, με σκοπό τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων τους.

7.3.3. Ενδιάμεσες φάσεις

Εκτός από τα δύο στερεά διαλύματα που έχουν τη δομή, αντίστοιχα, των δύο μετάλλων του διμερούς κράματος και ονομάζονται, γι' αυτό, ακραία στερεά διαλύματα,

στα κράματα σχηματίζονται συχνά και ενδιάμεσα στερεά διαλύματα, με δομή που μπορεί να διαφέρει κι από των δύο μετάλλων, ή και άλλες φάσεις με καθορισμένη σύνθεση και με χαρακτήρα μάλλον χημικής ένωσης. Ενδιάμεσα στερεά διαλύματα παρατηρούνται, για παράδειγμα, στο σύστημα Cu-Zn.

7.3.4. Μεσομεταλλικές φάσεις ή ενώσεις

Αυτές έχουν πολύ στενά όρια σύνθεσης, δηλαδή είναι σχεδόν χημικές ενώσεις, με δεσμό που ποικίλλει από τον καθαρά μεταλλικό, για τις πρώτες, έως τον ομοιοπολικό ή ιοντικό, για τις δεύτερες.
Στην κατηγορία αυτή υπάγονται πολλές υποκατηγορίες φάσεων:

- **Τα διαταγμένα στερεά διαλύματα π.χ. Cu_3Au, CuAu.**
- **Οι διάφορες φάσεις π.χ. $MgCu_2$, $CuAl_2$, $MgNi_2$, με σχεδόν καθορισμένη χημική σύνθεση, πολύπλοκες δομές και χαρακτήρα κάπως μεταλλικό.**
- **Οι διάφορες ενώσεις π.χ. NiAs, ZnS... χωρίς μεταλλικό χαρακτήρα.**

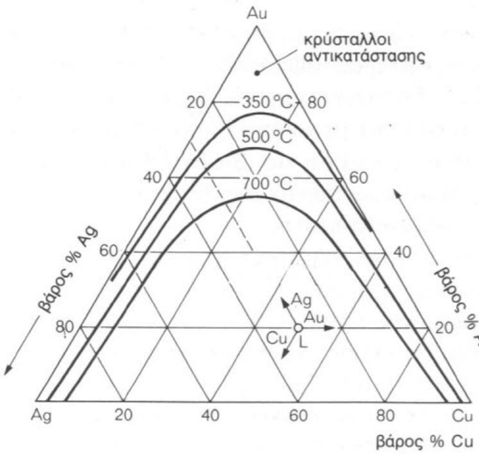
Η πρακτική αξία των ενδιάμεσων φάσεων είναι μεγάλη. Αν τα κράματα που χρησιμοποιούμε, αποτελούνται από μεσομεταλλικές ενώσεις θραύονται εύκολα. Έτσι, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ένα κράμα, θα πρέπει να επιλεγεί σε τέτοιες περιεκτικότητες, ώστε να δημιουργεί φάσεις μεταλλικού χαρακτήρα, για να έχει καλή μηχανική αντοχή και πλαστικότητα.
Σε ορισμένες περιπτώσεις, επιδιώκεται η δημιουργία μεσομεταλλικών ενώσεων με μεγάλη διασπορά μέσα στο κράμα, με σκοπό την κατασκευή κράματος μεγάλης σκληρότητας, δεδομένου ότι το κύριο χαρακτηριστικό των μεσομεταλλικών ενώσεων είναι, όπως προαναφέρθηκε, η μεγάλη σκληρότητα.
Οι φυσικές ιδιότητες ενός κράματος με ενδιάμεσες φάσεις αλλάζουν πολύ, ανάλογα με τη φάση που υπερέχει. Έτσι, η φάση α του κράματος Cu-Zn είναι εύκολη στην εν ψυχρώ κατεργασία της, ενώ δεν είναι στην εν θερμώ. Η φάση β είναι αρκετά μαλακή σε θερμοκρασία πάνω από 500°C, ενώ η γ είναι πολύ εύθραυστη.

7.3.5. Ενώσεις παρεμβολής

Πρόκειται κυρίως για καρβίδια, νιτρίδια και βορίδια, δηλαδή χημικές ενώσεις ενός μετάλλου με ένα αμέταλλο, που παρεμβάλλεται στην κρυσταλλική δομή του πρώτου π.χ. Fe_3C (σεμεντίτης, γνωστός από τους χάλυβες - χυτοσιδήρους) NbC, TiC, TiN, ZrN κ.λπ.
Ορισμένες από τις ιδιότητες των καρβιδίων έχουν μεταλλικό χαρακτήρα. Η κυριότερη πάντως, ιδιότητα των καρβιδίων είναι η πολύ μεγάλη σκληρότητα στα κράματα, όπου τα συναντάμε.

7.3.6. Τριμερή κράματα

Τα οδοντιατρικά κράματα αποτελούνται συνήθως από περισσότερα από δύο στοιχεία. Τα διαγράμματα ισορροπίας κραμάτων με περισσότερα από δύο στοιχεία δεν παριστάνονται το ίδιο εύκολα, όπως τα διμερή.
Το διάγραμμα ισορροπίας τριμερών κραμάτων παριστάνεται με τη μορφή ισόπλευρου τριγώνου, όπου στην κάθε κορυφή του αντιστοιχεί ένα από τα στοιχεία του κράματος (Εικ. 7.15.). Κάθε σημείο στο εσωτερικό του τριγώνου αντιστοιχεί σ' ένα κράμα. Τα τόξα δείχνουν πως διαβάζονται οι συγκεντρώσεις. Το κράμα L π.χ. αποτελείται από 30% Ag, 50% Cu και 20% Au. Στις τρεις



Εικ. 7.15. Διάγραμμα ισορροπίας τριμερούς κράματος Ag - Cu - Au (Gasser).

πλευρές του τριγώνου βρίσκονται τα τρία διμερή κράματα (Ag-Cu, Cu-Au και Ag-Au). Τα όρια των φάσεων, τις καμπύλες Liquidus και Solidus των διμερών συστημάτων, μπορούμε να τα φανταστούμε σαν κυρτές επιφάνειες πάνω από το τρίγωνο, εάν καταγράψουμε τη θερμοκρασία προς τα πάνω. Όπου στα διμερή κράματα υπάρχουν σημεία, γραμμές και επιφάνειες, γίνονται στα τριμερή γραμμές, επιφάνειες και χώροι αντίστοιχα.

7.4. Θερμικές κατεργασίες μετάλλων - κραμάτων

Τα διάφορα μέταλλα και ιδιαίτερα τα κράματα έχουν την ιδιότητα να μεταβάλλουν τη δομή τους – ακόμη και σε στερεή κατάσταση – εάν υποστούν διάφορες θερμικές κατεργασίες. Οι θερμικές αυτές κατεργασίες έχουν σκοπό τη δημιουργία λεπτόκοκκων μετάλλων ή κραμάτων και την εξάλειψη των εσωτερικών τάσεων, που εγκλωβίζονται μέσα στη μάζα τους, κατά τα διάφορα στάδια της επεξεργασίας τους.

Η δημιουργία λεπτόκοκκων μετάλλων ή κραμάτων έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ανθεκτικότητας, επειδή η διακίνηση των διαφόρων διαταραχών παρεμποδίζεται από τα όρια των κόκκων και επομένως όσο μικρότερους κόκκους έχει ένα μέταλλο, τόσο μεγαλύτερη επιφάνεια αντίστασης θα συναντούν οι διαταραχές κατά τη μετακίνησή τους.

Οι σημαντικότερες θερμικές κατεργασίες είναι:

- **Η ανόπτηση για ανακρυστάλλωση**
- **Η ανόπτηση για αποκατάσταση**
- **Η ανόπτηση για ομοιογενοποίηση**
- **Η σκλήρυνση εκ κατακρημνίσεως δια γηράνσεως (Aging).**

7.4.1. Εν ψυχρώ πλαστική παραμόρφωση

Η εν ψυχρώ κατεργασία ενός μεταλλικού αντικειμένου (π.χ. σύρμα, έλασμα) έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του, όπως: **Αύξηση της σκληρότητας και της αντοχής και μείωση της εκατοστιαίας μήκυνσης. Το φαινόμενο αυτό λέγεται ενδοτράχυνση (work hardening).**

Κατά την εν ψυχρώ κατεργασία των μετάλλων ή των κραμάτων δεν παρατηρείται καταστροφή των κόκκων, ούτε δημιουργία νέων. Η δύναμη που εφαρμόζεται πάνω στο υλικό, έχει σαν αποτέλεσμα την παραμόρφωση των κόκκων, δηλαδή, αλλαγή του σχήματος και τη δημιουργία ατελειών (εκτός από αυτές που ήδη υπάρχουν) στην κρυσταλλική δομή. Το αποτέλεσμα είναι η συσσώρευση τάσεων μέσα στους κόκκους, οι οποίες εάν προστεθούν σε σχετικά μικρές εξωτερικές δυνάμεις, μπορεί να οδηγήσουν στη θραύση του μεταλλικού α-

ντικειμένου.
Τα ενδοτραχυνθέντα μέταλλα παρουσιάζουν ανισοτροπία ως προς τις ιδιότητές τους. Θραύονται, δηλαδή, ευκολότερα εάν η δύναμη είναι παράλληλη με τη διεύθυνση των κόκκων, ενώ έχουν μεγάλη αντοχή όταν η δύναμη είναι κάθετη προς αυτούς.
Η παραμόρφωση των κόκκων κατά την εν ψυχρώ κατεργασία, γίνεται με την ολίσθηση ολόκληρων πλεγματικών επιπέδων των ατόμων του κάθε κρυστάλλου, προς τη διεύθυνση της δύναμης.
Για την παραμόρφωση ενός μετάλλου καταναλώνεται μηχανικό έργο, από το οποίο ένα μέρος (1/10 περίπου) αποθηκεύεται στους παραμορφωμένους κόκκους, με τη μορφή δυναμικής ενέργειας και εκδηλώνεται ως «εσωτερική τάση», ενώ το υπόλοιπο μετατρέπεται σε θερμότητα. Όπως είναι φυσικό, η εν ψυχρώ παραμόρφωση ενός μετάλλου δεν είναι η ίδια σε όλα τα τμήματα ή σε όλους του κόκκους. Έτσι, μετά την άρση της δύναμης που προκαλεί την παραμόρφωση, ορισμένα μέρη τείνουν να επανέλθουν στις αρχικές τους διαστάσεις, προκαλώντας έτσι εσωτερικές τάσεις σε άλλα τμήματα που έχουν παραμορφωθεί μόνιμα.
Στο επίπεδο των κόκκων παρατηρείται στρέβλωση των πλεγματικών επιπέδων και συσσώρευση εσωτερικών μικροτάσεων μέσα στους κόκκους. Οι μικροτάσεις αυτές προκαλούν, όπως είναι επόμενο, αύξηση της ενεργειακής στάθμης των παραμορφωμένων κόκκων. Η μεταβολή αυτή ενισχύεται και από τη μετάθεση των διαταραχών δομής, καθώς και από τη δημιουργία νέων.
Η ανώτερη ενεργειακή στάθμη ενός παραμορφωμένου μετάλλου εξηγεί, γιατί κάτω από τις ίδιες συνθήκες η διάβρωση είναι πολύ περισσότερο έντονη στα ενδοτραχυνθέντα μέταλλα, παρά σ' αυτά που δεν έχουν υποστεί παραμόρφωση.
Ένα ενδοτραχυμένο μέταλλο έχει, όπως αναφέρθηκε, υψηλότερες τιμές μηχανικών ιδιοτήτων (κυρίως σκληρότητα), ενώ παράλληλα μειονεκτεί, γιατί είναι ανισότροπο ως πρός τις ιδιότητές του, περισσότερο ευαίσθητο στη διάβρωση, ψαθυρό και εύθραυστο.
Για να αρθούν αυτά τα μειονεκτήματα, είναι απαραίτητο να υποβληθεί το μέταλλο σε ορισμένες κατεργασίες, με τη βοήθεια της θερμοκρασίας. Οι κατεργασίες αυτές, έχουν σκοπό την αλλαγή του σχήματος που απέκτησαν οι κόκκοι μετά την παραμόρφωσή τους, καθώς και την εξαφάνιση των εσωτερικών τάσεων που είναι εγκλωβισμένες μέσα στη μάζα τους. Οι αντίστοιχες κατεργασίες είναι η ανόπτηση για ανακρυστάλλωση και η ανόπτηση για αποκατάσταση.

7.4.2. Ανόπτηση για ανακρυστάλλωση

Οι εσωτερικές τάσεις και οι διαταραχές στη δομή ενός μετάλλου, οι οποίες δημιουργούνται όταν αυτό παραμορφωθεί εν ψυχρώ, λιγοστεύουν και στη συνέχεια εξαφανίζονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η εξαφάνιση όμως των τάσεων, καθώς και η εξάλειψη των διαταραχών της κρυσταλλικής δομής, δεν παρουσιάζουν ομαλή πορεία με την άνοδο της θερμοκρασίας, αλλά η όλη διαδικασία γενικώς, διαφοροποιείται σε τέσσερα θερμοκρασιακά διαστήματα. Την όλη διαδικασία μπορούμε να παρακολουθήσουμε, στη μεταβολή της σκληρότητας ενός κατά 65% εν ψυχρώ ελασματοποιημένου μαλακού ατσαλιού, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία:

- Από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 400°C, δεν εμφανίζεται πρακτικά με-

ταβολή στη σκληρότητα.

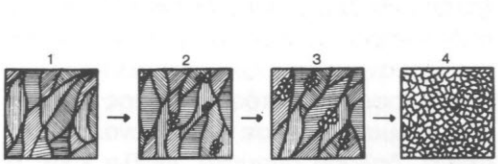
- Σε θερμοκρασία μεταξύ 400°C και 580°C εμφανίζεται μια συνεχής μείωση της σκληρότητας. Αυτή είναι η θερμοκρασία της αποκατάστασης των κρυστάλλων και χαρακτηρίζεται από το γεγονός, ότι σ' αυτήν – επειδή αυξάνει η ταχύτητα διάχυσης των ατόμων – μπορούν να αποκατασταθούν μικρές διαταραχές στην κρυσταλλική δομή, αλλά μόνον τέτοιες που προϋποθέτουν τη μετανάστευση μόνο μεμονωμένων ατόμων.
- Στους 600°C παρατηρείται απότομη πτώση της τιμής της σκληρότητας. Το περιορισμένο αυτό θερμοκρασιακό διάστημα, χαρακτηρίζεται ως η περιοχή της πρωτογενούς ανακρυστάλλωσης και συνοδεύεται από τη δημιουργία μιας τελείως νέας κρυσταλλικής δομής.
  Στη θερμοκρασία αυτή – θερμοκρασία ανόπτησης για ανακρυστάλλωση – εξαφανίζονται οι επιμήκεις παραμορφωμένοι κόκκοι, που είχαν δημιουργηθεί κατά την εν ψυχρώ παραμόρφωση του μετάλλου και δημιουργούνται νέοι πολυγωνικοί κόκκοι, χωρίς διαταραχές και εσωτερικές τάσεις.
- Τέλος, πάνω από τη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης εξακολουθεί να μειώνεται η σκληρότητα του μετάλλου, αλλά σε πολύ μικρό βαθμό. Το θερμοκρασιακό αυτό διάστημα αποτελεί την περιοχή της δευτερογενούς ανακρυστάλλωσης και χαρακτηρίζεται από τη συνένωση των μικρών κόκκων, που δημιουργήθηκαν κατά την πρωτογενή ανακρυστάλλωση και τη δημιουργία μεγαλύτερων. Το μέταλλο εμφανίζεται δηλαδή πιο χοντρόκοκκο.

Όταν ένα μέταλλο που έχει υποστεί εν ψυχρώ πλαστική παραμόρφωση θερμανθεί, στη χαρακτηριστική για κάθε μέταλλο θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης, εμφανίζονται στα όρια των παραμορφωμένων κόκκων νέοι μικροσκοπικοί κρύσταλλοι, οι οποίοι ονομάζονται φύτρα (Εικ. 7.16.).

Τα φύτρα αυτά εξελίσσονται, με την πάροδο του χρόνου, σε μικρούς κρυσταλλίτες οι οποίοι σιγά σιγά μεγαλώνουν, για να φτάσουν στο τέλος στο μέγεθος ενός νέου κρύσταλλου με νέα όρια. **Το σύνολο των νέων κρυστάλλων είναι ανεξάρτητο από τους παλιούς, παραμορφωμένους από την ενδοτράχυνση, κρυστάλλους του μετάλλου και εξαρτώνται από την ένταση της πλαστικής παραμόρφωσης που έχει προηγηθεί. Η θερμοκρασία της ανακρυστάλλωσης ενός μετάλλου, εξαρτάται από το βαθμό της παραμόρφωσης την οποία έχει υποστεί προηγουμένως το μεταλλικό αντικείμενο. Ισχύει ο κανόνας: Η θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης είναι τόσο χαμηλότερη, όσο εντονότερη υπήρξε η παραμόρφωση.**

Για τον ίδιο λόγο – της υψηλότερης ενεργειακής στάθμης, στην οποία βρίσκεται το μέταλλο που έχει υποστεί τη μεγαλύτερη παραμόρφωση – **οι κόκκοι που δημιουργούνται μετά την ανακρυστάλλωση, είναι τόσο λεπτότεροι όσο μεγαλύτερος υπήρξε ο βαθμός της παραμόρφωσης που είχε προηγηθεί και αντιθέτως.**

Σ' ένα μέταλλο που έχει υποστεί μικρού βαθμού παραμόρφωση, υπάρχουν μόνο λίγα σημεία με έντονες διαταραχές και παραμορφωμένους κόκκους, τα οποία είναι ικανά να ανακρυσταλλωθούν. Οι καινούργιοι κόκκοι που δημιουργούνται σ' αυτά τα



Εικ. 7.16. Σχηματική παράσταση της ανακρυστάλλωσης. Το μέταλλο μετά την κατεργασία είναι λεπτόκοκκο.

σημεία, κατά τη θέρμανση, αυξάνονται χωρίς να αλληλοεμποδίζονται και μεγαλώνουν συνήθως σημαντικά. Σ' ένα μέταλλο αντίθετα, που έχει υποστεί έντονη παραμόρφωση υπάρχουν πολύ περισσότερες περιοχές με έντονες διαταραχές στο δικτυωτό. Γι' αυτό το λόγο, δημιουργούνται κατά την ανακρυστάλλωση πολυάριθμοι πυρήνες (φύτρα), οι οποίοι εξελίσσονται σε κόκκους, οι οποίοι όμως αλληλοεμποδίζονται στην ανάπτυξη λόγω στενής γειτονίας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία λεπτόκοκκης δομής.

Το μέγεθος των κόκκων που δημιουργούνται κατά την ανακρυστάλλωση εξαρτάται, εκτός από το βαθμό της παραμόρφωσης που προηγήθηκε και από το ύψος της θερμοκρασίας, τη διάρκεια της θέρμανσης και την ταχύτητα ψύξης μετά τη θέρμανση.

Ο λειτουργικός συσχετισμός μεταξύ βαθμού παραμόρφωσης, θερμοκρασίας πυράκτωσης και μεγέθους κόκκων, μπορεί να αποδοθεί με τα λεγόμενα διαγράμματα ανακρυστάλλωσης. Σ' αυτά, μπορεί κανένας να διαβάσει το μέγεθος των κόκκων που δημιουργούνται, σε συνάρτηση με το βαθμό παραμόρφωσης και τη θερμοκρασία πυράκτωσης.

Η χοντρόκοκκη δομή, η οποία προκύπτει κατά τη θέρμανση μεταλλικών αντικειμένων που έχουν υποστεί μικρού βαθμού παραμόρφωση, αποτελεί μειονέκτημα, γι' αυτό και ο στόχος είναι η αποφυγή, με κατάλληλες μεθόδους, χοντρόκοκκης δομής. Ο απλούστερος τρόπος, είναι να προηγείται της θέρμανσης όσο το δυνατόν εντονότερη παραμόρφωση. Αυτός ο τρόπος είναι εφαρμόσιμος μόνον σε αντικείμενα με απλό σχήμα, δηλαδή σύρματα, φύλλα κ.λπ. Η μέθοδος αυτή δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε έτοιμα διαμορφωμένα αντικείμενα. Σ' αυτή την περίπτωση, χρησιμοποιείται η μέθοδος της θέρμανσης σε υψηλότερη θερμοκρασία και στη συνέχεια η ψύξη του αντικειμένου, προκειμένου να δημιουργηθεί εκ νέου λεπτόκοκκη δομή.

Επειδή οι κόκκοι που δημιουργούνται κατά την ανακρυστάλλωση ακολουθούν την ίδια πορεία – δημιουργία φύτρων και αύξηση των φύτρων σε κόκκους – όπως οι κόκκοι που δημιουργούνται κατά τη χύτευση, ισχύουν και για την ανακρυστάλλωση οι ίδιοι νόμοι.

Τα μέταλλα τα οποία έχουν υποστεί την κατεργασία της ανακρυστάλλωσης, ονομάζονται και μαλακτοποιημένα μέταλλα. Αν θέλουμε να αποφύγουμε προβλήματα κατά τη χρησιμοποίηση, στην κλινική οδοντιατρική, των διαφόρων κραμάτων, πρέπει να γνωρίζουμε τη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσής τους, σε συνάρτηση με την εν ψυχρώ παραμόρφωση, ώστε να αποφεύγουμε την υπερθέρμανση, η οποία οδηγεί σε χοντρόκοκκο κράμα, φαινόμενο που δεν είναι αντιστρεπτό.

7.4.3. Ανόπτηση για αποκατάσταση

Η ανόπτηση για αποκατάσταση, όπως και η ανόπτηση για ανακρυστάλλωση, μπορεί να γίνει μόνο σε μέταλλα και κράματα που έχουν υποστεί εν ψυχρώ πλαστική παραμόρφωση. Τα μεταλλικά αντικείμενα τα οποία εμφανίζουν ενδοτράχυνση, είναι πολύ πιο ευαίσθητα στη διάβρωση, απ' ότι τα ίδια αντικείμενα που δεν έχουν υποστεί εν ψυχρώ παραμόρφωση. Προκειμένου να απαλλαγεί η μεταλλική κατασκευή από τις εσωτερικές τάσεις, πρέπει να υποστεί ανόπτηση για αποκατάσταση, να θερμανθεί δηλαδή σε θερμοκρασία χαμηλότερη από εκείνη της ανακρυστάλλωσης.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει και η κινητικότητα των ατόμων, έτσι ώστε τα

ενεργοποιημένα άτομα να διαχέονται εύκολα μέσα στη μάζα του μετάλλου, προκειμένου να καταλάβουν θέσεις χαμηλότερης ενέργειας. Με τον τρόπο αυτό, εξαφανίζονται οι εσωτερικές τάσεις και το μέταλλο «αποκαθίσταται», αποκτώντας ξανά την πλαστικότητα και την αρχική του σκληρότητα.

Για την αποκατάσταση χρησιμοποιούνται χαμηλές θερμοκρασίες (περίπου 400°C για μια ώρα) ή μικρής διάρκειας θέρμανση στους 750°C. Αν το μέταλλο μείνει για μεγάλο χρονικό διάστημα στη θερμοκρασία αποκατάστασης, οι κόκκοι μεγαλώνουν περισσότερο και τότε λέμε ότι το μέταλλο έχει «υπεραποκατασταθεί», δηλαδή έχει αποκτήσει τη μεγαλύτερη δυνατή πλαστικότητα.

Η υπεραποκατάσταση ενός μετάλλου δεν είναι πάντα επιθυμητή, γιατί δημιουργούνται συνήθως μεγάλοι κόκκοι. Έτσι, όταν θέλουμε το μέταλλο να έχει μικρή πλαστικότητα, αλλά μεγάλη σκληρότητα και αντοχή θα πρέπει, προκειμένου να αποφύγουμε την «υπεραποκατάσταση», το ενδοτραχυνθέν μέταλλο να θερμανθεί σε θερμοκρασία πολύ χαμηλή και για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Με την κατεργασία αυτή, η οποία ονομάζεται αποτατική ανόπτηση (recovery), απαλάσσεται το μέταλλο από τις εσωτερικές τάσεις και παράλληλα διατηρεί τις καλές ιδιότητες που απέκτησε με την ενδοτράχυνση.

Η θερμοκρασία αποτατικής ανόπτησης για το χαλκό, τον άργυρο και το χρυσό είναι αντίστοιχα 100°C, 180°C και 200°C.

Η κατεργασία αυτή είναι δύσκολη, επειδή στις ίδιες αυτές θερμοκρασίες παρατηρείται, εκτός από την εξάλειψη των μικροτάσεων και αποκατάσταση της πλαστικότητας και ανακρυστάλλωση.

Για τα μέταλλα μόλυβδο, κασσίτερο, κάδμιο και ψευδάργυρο αρκεί η θερμοκρασία του περιβάλλοντος ή λίγο υψηλότερη, οπότε αυτόματα γίνεται αποκατάσταση αυτών των μετάλλων σε μικρό σχετικά χρονικό διάστημα.

Τέλος για το χάλυβα η θερμοκρασία είναι 400° - 450°C.

Η ανόπτηση για αποκατάσταση έχει τα ίδια αποτελέσματα με εκείνα της ανακρυστάλλωσης ως προς την πλαστικότητα και τη σκληρότητα, με τη διαφορά ότι η ανακρυστάλλωση γίνεται σε πολύ πιο σύντομο χρονικό διάστημα, απ' ότι η ανόπτηση για αποκατάσταση.

7.4.4. Εν θερμώ πλαστική παραμόρφωση

Αν ένα μέταλλο πρόκειται να γίνει λεπτό σύρμα ή έλασμα στις συνθήκες του περιβάλλοντος, θα παρατηρήσουμε κατά την κατεργασία ότι από κάποια στιγμή και μετά αυτό θα αρχίζει να σπάει στις άκρες του. Αυτό γίνεται γιατί οι εσωτερικές τάσεις και η συσσώρευση των διαταραχών στα όρια των κόκκων, ξεπερνούν το όριο αντοχής των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των κόκκων.

Αν η παραμόρφωση γίνει όχι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αλλά σε θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από εκείνη της ανακρυστάλλωσης, τότε το μέταλλο γίνεται πολύ ευκατέργαστο και μπορεί να πάρει διάφορες μορφές και σχήματα χωρίς να σπάει. Η εξήγηση του φαινομένου βασίζεται στο ότι η ανακρυστάλλωση είναι γρήγορο φαινόμενο και εξαρτάται από τη διαφορά της θερμοκρασίας κατεργασίας και της θερμοκρασίας ανακρυστάλλωσης. Λόγω της εναλλαγής – κατά την εν θερμώ παραμόρφωση – της πλαστικής παραμόρφωσης των κόκκων και της ανακρυστάλλωσης που ακολουθεί, καταστρέφονται οι κόκκοι που

δημιουργήθηκαν κατά τη χύτευση και η χοντρόκοκκη δομή μετατρέπεται σε λεπτόκοκκη. **Γι' αυτό το λόγο, υλικά που έχουν κατασκευαστεί με εν θερμώ παραμόρφωση είναι περισσότερο λεπτόκοκκα, από υλικά που έχουν κατασκευαστεί με χύτευση.**

Η θερμοκρασία για την εν θερμώ κατεργασία είναι διαφορετική για κάθε μέταλλο και εξαρτάται από τη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης. Για ένα μέταλλο όπως π.χ. ο μόλυβδος, ο οποίος έχει θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης $0^{o}C$, η κατεργασία του στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος θεωρείται κατεργασία εν θερμώ. Αντίθετα, για το σίδηρο, με θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης 600° - $800^{o}C$, η εν θερμώ κατεργασία του πρέπει να γίνει στους 1000° - $1200^{o}C$.

Τελειώνοντας, θα πρέπει να τονιστεί, ότι κατεργασία εν θερμώ είναι η κατεργασία διαμόρφωσης ενός μετάλλου, η οποία γίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από εκείνη της ανακρυστάλλωσης και δίνει μέταλλο «μαλακό», ενώ εν ψυχρώ κατεργασία είναι η κατεργασία η οποία γίνεται σε θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία της ανακρυστάλλωσης και δίνει μέταλλο με ενδοτράχυνση.

7.4.5. Ανόπτηση για ομοιογενοποίηση

Η ανόπτηση για ομοιογενοποίηση εφαρμόζεται, προκειμένου να εξισορροπηθούν οι συγκεντρώσεις των διαφόρων στοιχείων που αποτελούν ένα κράμα. **Στόχος της ομοιογενοποίησης είναι η δημιουργία χημικής ομοιογένειας, μέσω της διάχυσης των ατόμων των διαφόρων στοιχείων που αποτελούν ένα κράμα.**

Μετά τη χύτευση μιας κατασκευής δεν μπορεί συνήθως να ελεγχθεί ο χρόνος ψύξης, με αποτέλεσμα στα κράματα – τα οποία διαθέτουν θερμοκρασιακό διάστημα τήξης – οι κόκκοι (κρυσταλλίτες), οι οποίοι αρχικά κατακρημνίζονται όταν η θερμοκρασία κατέβει κάτω από την καμπύλη Liquidus, να έχουν άλλη σύσταση από τους κόκκους που υπάρχουν στο τήγμα. Όταν σ' αυτό το σημείο ψύξουμε απότομα το κράμα (βούτηγμα σε νερό), το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός λεπτόκοκκου κράματος, το οποίο όμως εμφανίζει έντονη χημική ανομοιογένεια (μικροδιαφορισμό), επειδή δε δόθηκε ο απαραίτητος χρόνος στα άτομα των στοιχείων του κράματος, να καταλάβουν θέσεις ισορροπίας. Ο μικροδιαφορισμός εξαλείφεται με θέρμανση του κράματος, για ορισμένο χρονικό διάστημα, σε θερμοκρασία κατώτερη από τη θερμοκρασία πήξης. Με τον τρόπο αυτό τα άτομα αποκτούν τη δυνατότητα να διαχυθούν, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται κρύσταλλοι ομοιογενείς σε όλη τη μάζα τους και με την περιεκτικότητα που προβλέπει η ισορροπία.

Ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη αποκατάσταση της ισορροπίας (ομοιογενοποίηση), εξαρτάται κατά πολύ από τη θερμοκρασία. Ένα κράμα π.χ. που χρειάζεται για την πλήρη ομοιογενοποίησή του ένα δευτερόλεπτο στους 1000 ^{o}C, χρειάζεται, προκειμένου να έχουμε το ίδιο αποτέλεσμα, ένα λεπτό στη θερμοκρασία των 750 ^{o}C, λίγο πάνω από μια ημέρα στη θερμοκρασία των $500^{o}C$ και περίπου 1000 χρόνια στους $250^{o}C$.

Επειδή, στη διάρκεια της ανθρώπινης ζωής δε διαθέτουμε τόσο μεγάλα χρονικά περιθώρια αναμονής, καταφεύγουμε, προκειμένου να ομοιογενοποιήσουμε ένα εργαλείο ή μια κατασκευή, στην ανόπτηση για ομοιογενοποίηση.

Η θερμοκρασία ανόπτησης για ομοιογενοποίηση, καθώς και το χρονικό διάστημα που θα πρέπει να παραμείνει το κράμα σ'

αυτή τη θερμοκρασία, δίνεται συνήθως από τους κατασκευαστές των κραμάτων.
Η θερμοκρασία της ανόπτησης για ομοιογενοποίηση, πρέπει να είναι σαφώς μικρότερη από τη θερμοκρασία πήξης του κράματος, γιατί υψηλές θερμοκρασίες είναι δυνατόν να προκαλέσουν τήξη των ορίων των κρυσταλλιτών. Κάτι τέτοιο χαρακτηρίζεται σαν «κάψιμο» του κράματος, το οποίο μερικές φορές συνοδεύεται από έκλυση αερίων και οδηγεί ξανά, κατά την πήξη, σε μικροδιαφορισμό με επακόλουθο τη μείωση των καλών μηχανικών ιδιοτήτων της κατασκευής.

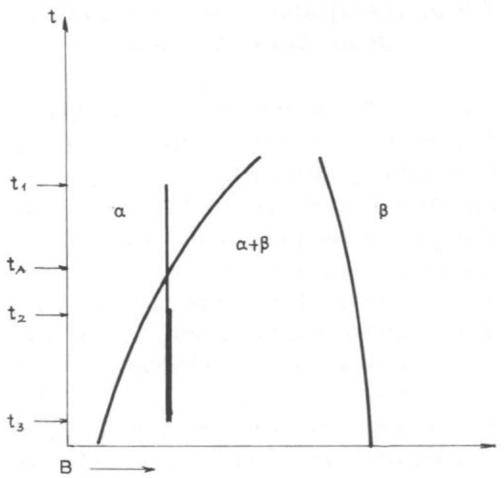
7.4.6. Σκλήρυνση οδοντιατρικών κραμάτων

Ένα έτοιμο μεταλλικό αντικείμενο (π.χ. γέφυρα), πρέπει να διατηρεί τη μορφή και το σχήμα του, ακόμη και κάτω από την επίδραση μεγάλων φορτίων. Γι' αυτό, προκειμένου να αυξήσουμε την αντοχή ενός μετάλλου ή κράματος, πρέπει να παρεμβάλλουμε εμπόδια στην απρόσκοπτη μετατόπιση των διαταραχών της κρυσταλλικής του δομής. Αυτό επιτυγχάνεται καταρχήν με τη δημιουργία κραμάτων. Εάν, τώρα, τα κράματα εκπληρώνουν ορισμένες προϋποθέσεις – οι οποίες καθορίζονται από το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων του κράματος – μπορούμε να πετύχουμε με θερμικές κατεργασίες, ακόμη πιο ικανοποιητική σκληρότητα για το κράμα. Για τα οδοντιατρικά κράματα, ευγενών κυρίως μετάλλων, σημασία έχουν δύο κυρίως διαδικασίες σκλήρυνσης:

1. Η σκλήρυνση εκ κατακρημνίσεως δια γηράνσεως (Aging)
2. Ο μετασχηματισμός τάξης - αταξίας.

7.4.6.1. Σκλήρυνση εκ κατακρημνίσεως δια γηράνσεως

Ο όρος αυτός προτάθηκε το 1906, από τον A. Wilm όταν παρατήρησε, ότι η σκληρότητα κραμάτων αλουμινίου, στα οποία είχε προστεθεί ποσότητα χαλκού και μαγνησίου, μεγάλωνε μετά από παραμονή του κράματος για μερικές ημέρες στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Στη συνέχεια διαπιστώθηκε, ότι και κράματα άλλων μετάλλων μπορούσαν να αυξήσουν τη σκληρότητά τους.
Η σκλήρυνση εκ κατακρημνίσεως μπορεί να εφαρμοστεί σε κράματα, στα οποία με την ελάττωση της θερμοκρασίας τους, εμφανίζεται και ελάττωση του βαθμού διαλυτότητας του ενός στοιχείου στο άλλο, όπως αυτό συμβαίνει π.χ. με το κράμα Al-Cu, στο οποίο η διαλυτότητα του χαλκού στο αργίλιο ελαττώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας.
Στα κράματα και κυρίως σε ορισμένα διμερή, δημιουργείται σε υψηλές θερμοκρασίες, κάτω από τη γραμμή Solidus, μια φάση, δηλαδή μονοφασικό στερεό διάλυμα, το οποίο στη θερμοκρασία του δωματίου μεταπίπτει σε διφασικό.
Ας δούμε ένα τέτοιο κράμα A+B γνωστής περιεκτικότητας, το οποίο σε ακραίες περιεκτικότητες και σε υψηλές θερμοκρασίες είναι μονοφασικό στερεό διάλυμα. Στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος αυτό είναι διφασικό α+β (Εικ. 7.17.), ενώ στη θερμοκρασία t_1 εμφανίζεται η φάση α. Ψύχοντας αργά το κράμα μέχρι τη θερμοκρασία t_A, εμφανίζεται η φάση β. Η φάση αυτή αναπτύσσεται με το μηχανισμό φύτρων-κρυστάλλων, επειδή δε η απόψυξη είναι αργή η διάχυση των ατόμων είναι πλήρης. Έτσι, στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος t_3 λαμβάνονται κρυσταλλίτες α+β σε ισορροπία.



Εικ. 7.17. Διάγραμμα κατεργασίας γηράνσεως διμερούς κράματος.

Αν τώρα η ψύξη γίνει γρήγορα, βυθίζοντας π.χ. το κράμα μέσα σε νερό, από τη θερμοκρασία t_1 μέχρι την t_3, τα άτομα της φάσης β δεν έχουν χρόνο να διαχυθούν ώστε να σχηματιστεί η φάση αυτή, με αποτέλεσμα να υπάρχουν στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος άτομα της β- φάσης διαλυμένα μέσα στην α-, όπως αυτά ήταν στη θερμοκρασία t_1. Η φάση δηλαδή α- είναι υπερκορεσμένη σε άτομα της β- στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Το κράμα βρίσκεται σε μετασταθή (ασταθή) ισορροπία, η οποία δε μεταβάλλεται στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

Αν τώρα το κράμα θερμανθεί σε θερμοκρασία t_2, η οποία θα είναι μεγαλύτερη από εκείνη του περιβάλλοντος, τότε με την αύξηση της θερμοκρασίας θα αυξηθεί η κινητικότητα των ατόμων, τα οποία ξεπερνώντας το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης, κινούνται σε θέσεις τέτοιες, ώστε να αποκατασταθεί η ισορροπία μεταξύ των φάσεων α και β. Αν το κράμα μείνει για ορισμένο χρόνο στη θερμοκρασία t_2 και μετά ψυχθεί στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, τότε θα έχει μεγαλύτερη σκληρότητα.

Αυτή η αυξημένη σκληρότητα, οφείλεται στο ότι κατά την παραμονή του κράματος στη θερμοκρασία t_2 της ανόπτησης, η φάση-β κατακρημνίζεται με την μορφή υπομικροσκοπικών κρυσταλλιτών μέσα στη φάση-α. Αν ο χρόνος θέρμανσης είναι μεγάλος (υπεργήρανση), καταλήγουμε σε κατάσταση ισορροπίας με μεγάλους κρυσταλλίτες της β φάσης, με τα αντίθετα αποτελέσματα.

Πολλές φορές, για την ανόπτηση αυτή αρκεί η θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Η βαθύτερη αιτία της σκλήρυνσης του κράματος, δεν είναι μόνο η κατακρήμνιση της φάσης-β, αλλά το γεγονός ότι οι υπομικροσκοπικοί κρυσταλλίτες της παρουσιάζουν τεράστια διασπορά, εμποδίζοντας έτσι τη διακίνηση των διαταραχών της φάσης-α. Όταν οι κρυσταλλίτες της β-φάσης είναι μεγάλοι δεν παρατηρείται σκλήρυνση, γιατί μεταξύ τους υπάρχουν μεγάλα κενά.

Εκτός από την αυξημένη σκληρότητα, η οποία εμφανίζεται ως αποτέλεσμα της κατεργασίας αυτής, εμφανίζεται, όπως είναι φυσικό και ελάττωση της πλαστικότητας.

Η σκληρότητα και η δυσθραυστότητα των κραμάτων μετά από τη θερμική κατεργασία της σκλήρυνσης με κατακρήμνιση, είναι μεγαλύτερη από εκείνη που επιτυγχάνεται μετά από ενδοτράχυνση.

7.4.6.2. Μετασχηματισμός τάξης - αταξίας

Στα στερεά διαλύματα αντικατάστασης τα άτομα του ενός μετάλλου (διαλυμένου) αντικαθιστούν, σε στερεή κατάσταση, άτομα του άλλου μετάλλου (διαλύτη) τυχαία, υπακούωντας στο νόμο των πιθανοτήτων και

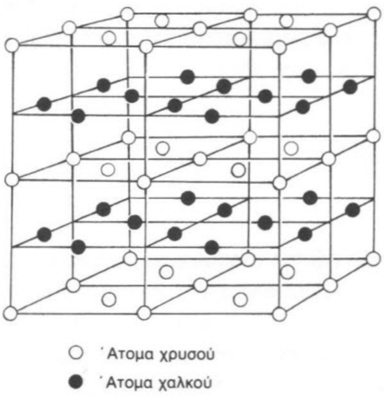
τους νόμους της στατικής μηχανικής. Τα στερεά διαλύματα αντικατάστασης έχουν δηλαδή αδιάτακτη (disordered) μορφή. Έχει όμως παρατηρηθεί, ότι σε ορισμένα στερεά διαλύματα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα άτομα του διαλυμένου στοιχείου καταλαμβάνουν θέσεις όχι τυχαίες, αλλά με ορισμένη περιοδικότητα σε σχέση με τις θέσεις των ατόμων του διαλύτη, μετατρέπονται δηλαδή σε διαταγμένα (ordered).

Σ' αυτή την περίπτωση λέμε, ότι δημιουργείται υπερπλέγμα (superlattice) μέσα στο πλέγμα των ατόμων του διαλύτη. Όλα τα υπερπλέγματα έχουν κοινό χαρακτηριστικό γνώρισμα ότι, τα άτομα του ενός στοιχείου περιβάλλονται συμμετρικά (με περιοδικό τρόπο) από άτομα του άλλου στοιχείου (Εικ. 7.18.).

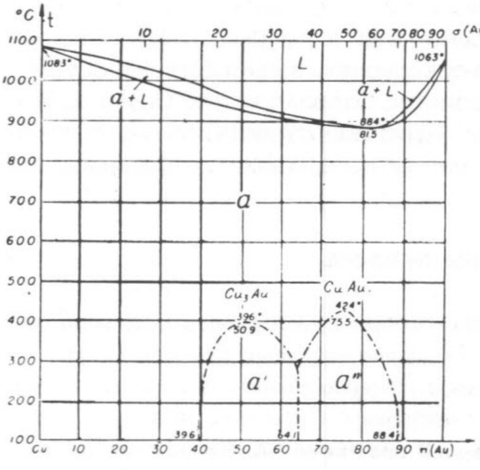
Τα κράματα με υπερπλέγμα εμφανίζουν σημαντικές μεταβολές στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες όπως: η αντοχή στη διάβρωση, η μεταβολή της θερμικής και ηλεκτρικής τους αντίστασης, η αύξηση της σκληρότητας κ.λπ.

Ένα αδιάτακτο κράμα μπορεί να γίνει διαταγμένο με ψύξη ή ένα διαταγμένο να γίνει αδιάτακτο με θέρμανση. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται μετασχηματισμός τάξης - αταξίας (order - disorder transformation), είναι αντιστρεπτός και μάλλον είναι μετασχηματισμός φάσεων, παρ' όλο ότι δεν εμφανίζεται μεταβολή στην κρυσταλλική δομή.

Στην εικόνα 7.19. φαίνεται το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων ενός τυπικού κράματος με υπερπλέγμα. Πρόκειται για το κράμα Au - Cu. Από την παρατήρηση του διαγράμματος φαίνεται, ότι ένα κράμα με 80% χρυσό δίνει, στους 704°C, αδιάτακτο στερεό διάλυμα. Αν αυτό ψυχθεί απότομα σε νερό, τότε θα διατηρηθεί στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος η κατάσταση που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία των 704°C. Αν στη συνέχεια το κράμα θερμανθεί (ανόπτηση) στους 316°C για αρκετό χρονικό διάστημα, ώστε να δημιουργηθεί μέσα στο αδιάτακτο στερεό διάλυμα διαταγμένη μορφή, τότε το κράμα θα σκληρυνθεί, απο-



Εικ. 7.18. Διαταγμένο στερεό διάλυμα αντικατάστασης. (O' Brien and Ryge).



Εικ. 7.19. Διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων κράματος χρυσού - χαλκού.

κτώντας σκληρότητα μεγαλύτερη από εκείνη που είχε στους 704°C.

Το φαινόμενο εξηγείται από το γεγονός ότι, μέσα στη φάση του στερεού διαλύματος, τα άτομα του ενός μετάλλου (Α) παρεμβάλλονται μεταξύ των ατόμων του άλλου μετάλλου (Β), αντικαθιστώντας τα μέσα στην κρυσταλλική του δομή.

Η διασπορά αυτή των ατόμων (Β) ή (Α) είναι καταρχήν τυχαία και η κατανομή τους σποραδική. Κατά τη θέρμανση του αδιάτακτου κράματος, τα άτομα του ενός μετάλλου παίρνουν θέσεις συμμετρικές, σε σχέση με τα άτομα του άλλου μετάλλου (Εικ. 7.18.) και έτσι εμποδίζεται η διακίνηση των διαταραχών του κράματος, εξαιτίας της δημιουργίας του υπερπλέγματος.

Τα διαταγμένα στερεά διαλύματα είναι αρκετά σπάνια. Σχηματίζονται μόνον όταν η σύσταση του κράματος είναι τέτοια, ώστε η ατομική αναλογία των στοιχείων να είναι 1:1, 1:2, 1:3, κ.λπ., για να επιτρέπει την περιοδική επανάληψη των δύο ειδών ατόμων στην κρυσταλλική δομή του κράματος. Χαρακτηριστικά παραδείγματα υπερδομής είναι αυτά που σχηματίζονται στο σύστημα Cu-Au. Ένα διαταγμένο στερεό διάλυμα είναι εκείνο που σχηματίζεται για σύνθεση κράματος παραπλήσια της Cu_3Au, καθώς και εκείνο που σχηματίζεται για σύνθεση κράματος παραπλήσια της ισατομικής Au-Cu. Η θερμοκρασιακή περιοχή σταθερότητας, εκτείνεται από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος μέχρι τους 400°C περίπου. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες, η υπερδομή καταστρέφεται.

7.4.7. Ανόπτηση για απαερίωση

Η συνοχή των μορίων ενός σώματος εμποδίζεται από την ύπαρξη ξένων προσμίξεων στην επιφάνειά τους, που μπορεί να είναι οξείδια ή διάφορα αέρια. Για την απομάκρυνση των οξειδίων ή των αερίων αυτών από τη μάζα των μετάλλων ή κραμάτων, καταφεύγουμε στη θέρμανσή τους σε άλλοτε άλλη θερμοκρασία. Η θερμική αυτή κατεργασία ονομάζεται ανόπτηση για απαερίωση (Degasing).

Στην οδοντιατρική, όταν πρόκειται να γίνει σφράγισμα με καθαρό χρυσό, η συνοχή των τμημάτων του χρυσού είναι σχεδόν αδύνατη, λόγω της ύπαρξης αερίων και αλάτων στην επιφάνειά του. Για να απομακρυνθούν αυτά τα αέρια, ζεσταίνονται τα τμήματα του χρυσού πάνω από φλόγα και στη συνέχεια με λαβίδα μεταφέρονται στην κοιλότητα που πρόκειται να σφραγιστεί, οπότε με σφυρηλάτηση ή πίεση επιτυγχάνεται η συνοχή τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ADA.: Dentist's Desk Reference: Materials, Instruments and Equipment. First Edition, **1981.**

Αδάμ Α.: Στοιχεία ακινήτου προσθετικής. Τόμος Ι, εκδόσεις Γ. Παρισιάνος **1975.**

Asgar K. and Peyton F.A.: Pits on inner surface of cast gold crowns, J. Prosthet. Dent. 9:444, **1959.**

Bush S.H., Taylor D.F. and Peyton F.A.: A comparison of the mechanical properties, chemical compositions and microstructures of dental gold wires, J. Prosthet. Dent. 1: 177, **1951.**

Craig Robert G.: Restorative dental materials, Sixth Edition, CV Mosby Company, Torodo **1980.**

Crawford H.H.: Selection and use of investments, sprues, casting equipment and gold alloys in

making small castings, J. Am. Dent. Assoc. 27: 1459, **1940.**

Doan G.E. and Mahla E.M.: The principles of physical metallurgy, ed. 2, New York, Mc Graw - Hill Book Co, **1941**.

Eichner K.: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Bd. 1 und 2, Hüthig Verlag, Heidelberg **1981**.

Greven E.: Werkstoffkunde und Werkstoffe für techn. Berufe, Handwerk und Technik, 7. Aufl **1974**.

Greener E.H., Harcourt J.K. and Lautenschlager E.P.: Materials Science in Dentistry. Williams & Wilkins Co., Baltimore, **1972**.

Guy A.G.: Elements of Physical Metallurgy Addison - Wesley Publishing Co., Inc. Reading. Mass. **1959**.

Καφούσιας Κ. Ν.: Ημιπολύτιμα κράματα στην ακίνητη προσθετική. Σύγχ. Οδοντ. τόμ. Α τεύχος 7, **1981**.

Καφούσιας Κ. Ν.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984.**

Καφούσιας Ν., Σταθόπουλος Απ.: Οδοντιατρικά κράματα στην ακίνητη προσθετική. Σύγχρονος Οδοντίατρος, Α. τόμ. τεύχος 1, **1981**.

Knischewski/Rau.: Werkstoffkunde: Metalle, Elfte Auflage, Verlag Neuer Merkur, München, **1981**.

Κονοφάγος Κ.: Μεταλλογνωσία, Τόμος Ι, ΙΙ, Αθήναι **1966**.

Masing G. und Kloiber K.: Ausscheidungsvorgänge im System Kupfer - Gold - Silber, Z. Metallkunde 32: 125, **1941.**

Nielsen J.P. and Tuccillo J.J.: Grain size in cast gold alloys, J. Dent. Res. 45: 964, **1966**.

O' Brien W. J. and Ryge G.: An Outline of Dental Materials. W.B. Saunders, Philadelphia, **1978**.

Παπαδημητρίου Γ.: Οι μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων με βάση τη θεωρία των διαταραχών. Σημειώσεις από τις παραδόσεις στο μάθημα «Μεταλλογνωστικά θέματα». Αθήναι **1979**.

Petzow G.: Methoden zur Schliffherstellung, Mikrotom Nachrichten, Sonderheft Metall, Heidelberg 2, **1962.**

Petzow G. und Exner E.: Metallographische Präparation von Edelmetallproben durch Überschneiden mit einem Mikrotom, Z. Metallkunde 47: 607, **1956**.

Petzow G. und Knosp H.: Die Anwendungsmöglichkeiten verschiedener Beleuchtungs verfahren bei der Untersuchung von Metallschliffen, Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. III, Teil 2: 27.

Petzow G.: Die Lichtmikroskopie in der Metallkunde, Microscopica Acta, 78: 1, **1976**.

Petzow G.: Metallographisches Ätzen, Gebrüder Borntrager, Berlin - Stuttgart, 5, Aufl. **1976**.

Phillips and Skinner.: Elements of Dental Materials, W.B. Saunders Company, **1965**.

Phillips W.R.: Skinner's Science of Dental Materials. Seventh Edition. W.B. Saunders Company, Philadelphia, **1973.**

Reed - Hill R.E.: Physical Metallurgy Principles, 2d ed. Van Nostrand Reinhold Co., New York, **1973**.

Reinacher G.: Metallographische Gefügepräparation durch Überschneidem mit einem Mikrotom und Elektronisch polieren, Mikrotom Nachrichten, Sonderheft Metall, Heidelberg 14, **1962**.

Röhm H.: Einführung in die Metallkunde, Bibliograph Inst. Mannheim / Zürich, **1968**.

Schumann H.: Metallographie, VEB Verlag, Leipzig, **1967**.

Shell J.S.: Metallography of precious metals, J. Am. Dent. Assoc. 12: 794, **1925**.

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Weikart P.: Leitfaden der zahnärztlichen Werkstoffkunde Carl Hanser, Verlag, München **1950.**

8. Διαλύματα

Διάλυμα λέγεται το ομογενές μίγμα δύο η περισσότερων ουσιών, που λαμβάνεται μετά από τη διάλυση ενός αερίου, υγρού ή στερεού σώματος μέσα σε ένα διαλυτικό μέσο, χωρίς να γίνεται χημική αντίδραση.
Τα διαλύματα διακρίνονται σε αέρια, που προέρχονται από τη μίξη δύο ή περισσότερων αερίων, σε υγρά, που προέρχονται από τη διάλυση ενός αερίου ή στερεού μέσα σε υγρό ή από την ανάμιξη δύο υγρών και σε στερεά που είναι ομογενή μίγματα στερεών σωμάτων (κράματα, γυαλί). Από τις παραπάνω κατηγορίες διαλυμάτων σημαντικότερα είναι τα υγρά διαλύματα και κυρίως τα υδατικά.

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί, ότι υπάρχει διαφορά ανάμεσα στη διάλυση της ζάχαρης σε νερό και της διάλυσης ενός μετάλλου σε κάποιο οξύ. Στην πρώτη περίπτωση, αρκεί η εξάτμιση του υγρού για να ξαναπάρουμε τη ζάχαρη στην αρχική της κατάσταση. Στη δεύτερη περίπτωση αυτό είναι δύσκολο, γιατί η διάλυση είναι αποτέλεσμα χημικής αντίδρασης.

Τα διαλύματα χαρακτηρίζονται από ομοιογένεια και η σύστασή τους είναι δυνατό να μεταβάλλεται. Το συστατικό που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία θεωρείται διαλύτης, ενώ τα άλλα συστατικά είναι οι διαλυμένες ουσίες.

Τα περισσότερα διαλύματα έχουν ως διαλύτη το νερό. Ως διαλύτες, όμως, μπορεί να χρησιμοποιηθούν και άλλα υγρά οργανικής φύσης, όπως το οινόπνευμα, το χλωροφόρμιο, το βενζόλιο κ.λπ.

Τη διάλυση των διαφόρων σωμάτων συνοδεύουν πάντα ορισμένες μεταβολές των φυσικών ιδιοτήτων του διαλυτικού μέσου. Έτσι, έχουμε μεταβολή του όγκου, μεταβολή του σημείου ζέσης ή πήξης του διαλυτικού υγρού κ.λπ. Αυτό δείχνει, ότι δε γίνεται μόνο μηχανική διασπορά των μορίων του διαλυμένου σώματος μέσα στη μάζα του διαλύτη.

Ειδικά, οι μεταβολές στο σημείο πήξης και ζέσης του διαλύτη είναι ανεξάρτητες από τη χημική φύση του διαλυμένου σώματος και εξαρτώνται μόνο από τον αριθμό των μορίων της διαλυμένης ουσίας, που υπάρχει μέσα στο διάλυμα.

Αν μέσα στο νερό διαλυθεί μια κρυσταλλική ουσία, π.χ. ζάχαρη ή αλάτι, αυτή θα διασκορπιστεί στη μάζα του νερού, αφού διαχωριστεί σε μεγάλο αριθμό σωματιδίων ελάχιστου όγκου. Τα σωματίδια αυτά είναι αόρατα ακόμη και με ισχυρό μικροσκόπιο. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο διαχωρισμός γίνεται μέχρι τη μοριακή κατάσταση. Τα μόρια που αποχωρίζονται από τους κρυστάλλους είναι αυτοτελή (αυθύπαρκτα) μέσα στο διάλυμα και αποτελούν ενιαία φάση με το διαλύτη. Το διάλυμα αυτό ονομάζεται πραγματικό ή μοριακό ή κρυσταλλικό διάλυμα. Η διάμετρος των μορίων αυτών των διαλυμάτων είναι μικρότερη από 10 Å (10^{-7} cm) και ο κυρίως

δεσμός που υπάρχει μεταξύ τους είναι ο μοριακός δεσμός.

Αν σε ένα δοχείο που περιέχει διάλυμα θειικού χαλκού προστεθεί νερό, χωρίς να γίνει ανάμιξη των δύο υγρών,τότε μετά από λίγη ώρα το σύστημα θα αποκτήσει το ίδιο χρώμα (γαλάζιο), εξαιτίας της μετακίνησης των μορίων του θειικού χαλκού μέσα στη μάζα του νερού.

Το φαινόμενο αυτό, της κίνησης των μοριών του διαλυμένου σώματος προς το καθαρό διαλυτικό μέσο, ονομάζεται διάχυση.

Ανάλογα με την ταχύτητα διάχυσης των διαφόρων ουσιών που διαλύονται στο νερό, αυτές χωρίζονται σε κρυσταλλοειδείς ή κρυσταλλικές και σε κολλοειδείς.

Κρυσταλλικές είναι εκείνες που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη διάχυση, πράγμα που συμβαίνει στα περισσότερα ανόργανα κρυσταλλικά άλατα.

Κολλοειδείς είναι οι ουσίες εκείνες, που η διάχυσή τους είναι μικρή και αργή και σχηματίζονται από φυσικές οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους, όπως τα λευκώματα, τα διάφορα χρώματα, η ζωική κόλλα, καθώς και οι.διάφορες ειδικές ανόργανες ενώσεις. Ο όρος «κολλοειδής» προέρχεται από την ελληνική λέξη «κόλλα» και καθιερώθηκε από τον Graham το 1861.

Η κολλοειδής κατάσταση δεν αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα των σωμάτων, αλλά οφείλεται μόνο στο μέγεθος των τεμαχιδίων με τη μορφή που αυτά είναι διασκορπισμένα μέσα στο μέσο διασποράς. Έτσι, οποιοδήποτε σώμα μπορεί με κατάλληλη κατεργασία να φτάσει στην κολλοειδή κατάσταση και – με διασπορά του σε κατάλληλο μέσο, στο οποίο δε διαλύεται – να σχηματίσει κολλοειδές διάλυμα.

Οι κολλοειδείς ουσίες έχουν ορισμένες κοινές ιδιότητες και αποτελούνται από σωματίδια που ονομάζονται κολλοειδή σωματίδια, ή μικύλλια.

Η διάμετρος των μικυλλίων κυμαίνεται μεταξύ 10^{-7} και 10^{-4} cm. Τα μικύλλια είναι ηλεκτρικά φορτισμένα και η φόρτισή τους είναι ομώνυμη, δηλαδή έχουν όλα θετικά ή αρνητικά ηλεκτρικά φορτία. Το γεγονός αυτό, δικαιολογεί τη σταθερότητα των διαλυμάτων, τα οποία σχηματίζονται από κολλοειδείς ουσίες, γιατί μεταξύ των μικυλλίων αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές δυνάμεις, οι οποίες τα απωθούν, εμποδίζοντας έτσι τη συνένωσή τους, πράγμα που θα είχε ως συνέπεια τη θρόμβωση των κολλοειδών διαλυμάτων.

Έχει αποδειχτεί, ότι τα μικύλλια δε μένουν ακίνητα μέσα στο διάλυμα, αλλά κινούνται συνεχώς. Η συνεχής αυτή κίνηση είναι αποτέλεσμα της μεταξύ τους σύγκρουσης, αλλά και της σύγκρουσης με τα μόρια του υγρού διασποράς. Στην κίνηση αυτή οφείλεται, σε μεγάλο ποσοστό, η συνεχής διατήρησή τους σε διασπορά, χωρίς να κατακρημνίζονται στον πυθμένα του δοχείου.

Το μέγεθος των μικυλλίων δεν τους επιτρέπει να περάσουν από τους πόρους ηθμών ή ζωικών μεμβρανών, πράγμα που συμβαίνει στα διαλυμένα άλατα.

Οι κολλοειδείς ουσίες διασπείρονται συνήθως στο νερό ή σε άλλο ρευστό και σχηματίζουν κολλοειδές διάλυμα, που ονομάζεται υδρόλυμα και χαρακτηρίζεται από ορισμένους ως ψευδοδιάλυμα. Στα μοριακά κολλοειδή που αποτελούνται από ένα μόριο, π.χ. το μόριο της πρωτεΐνης που συγκρατεί στην επιφάνειά της μεγάλη ποσότητα νερού, το σύνολο των μικυλλίων, όταν ενωθεί, σχηματίζει ένα διάλυμα αδιαφανές και ιξώδες, η όψη του οποίου δικαιολογεί την ονομασία κολλοειδές, γιατί είναι ανάλογο με τη ζωική κόλλα.

Η σταθερότητα αυτού του διαλύματος εξαρτάται κυρίως από την επιφανειακή τάση

του διαλύτη, από το ιξώδες του, από το ηλεκτρικό φορτίο των μικυλλίων, από το μέγεθός τους κ.λπ. Τα διαλύματα των κολλοειδών ουσιών έχουν συμπεριφορά, που διαφέρει από εκείνη των πραγματικών διαλυμάτων, αν και ορισμένα έχουν μερικές ομοιότητες στα εξωτερικά τους γνωρίσματα, όπως η σταθερότητα, η διαφάνεια, η μοριακή διασπορά κ.λπ.

Στα κολλοειδή διαλύματα, με την ελάττωση της θερμοκρασίας ή την ηλεκτρική φόρτισή τους ή την προσθήκη μικρής ποσότητας ηλεκτρολύτη (οξύ-βάση ή άλας) παρατηρείται συνένωση των μικυλλίων, οπότε σχηματίζονται μεγαλύτερα μοριακά συμπλέγματα. Τα συμπλέγματα αυτά, που μπορεί να είναι άμορφα ή σε ζελατινώδη κατάσταση, καθιζάνουν προκαλώντας θρόμβωση του διαλύματος.

Τα κολλοειδή διαλύματα αποτελούν ενδιάμεση κατάσταση, μεταξύ των μοριακών διαλυμάτων και των εναιωρημάτων. Τα εναιωρήματα προέρχονται από τη μηχανική διασπορά σκόνης με κόκκους πολύ μικρής διαμέτρου, μέσα στη μάζα υγρών. Οι μικροί αυτοί κόκκοι, όταν το δοχείο του διαλύματος βρίσκεται σε ηρεμία, κατακρημνίζονται και το υγρό γίνεται διαυγές. Έτσι, παρατηρείται διαχωρισμός των δύο φάσεων, πράγμα που δε συμβαίνει στα άλλα διαλύματα.

Αν αντί σκόνης διασκορπιστεί στο υγρό μια ελαιώδης ή λιπαρή ουσία, τότε το διάλυμα ονομάζεται γαλάκτωμα. Τα γαλακτώματα είναι κυρίως διαλύματα υγρών, που δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους. Τόσο στα εναιωρήματα, όσο και στα γαλακτώματα τα μόρια, που η διάμετρός τους είναι πάνω από 10^4 Å, είναι ορατά με γυμνό μάτι, οι δε διαλυμένες φάσεις είναι πολύ εύκολο να διαχωριστούν.

Τυπικό παράδειγμα εναιωρήματος είναι τα αντιβιοτικά σε μορφή σιροπιού.

Για το γαλάκτωμα αναφέρεται ως παράδειγμα το γάλα, που έχει στη μάζα του διασκορπισμένα μικρά σωματίδια λιπαρών ουσιών ή το διάλυμα που προέρχεται από την ανάμιξη λαδιού και νερού.

Κολλοειδή διαλύματα μπορεί να σχηματίσουν πολλές ουσίες, επειδή, όπως αναφέρθηκε, οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των κολλοειδών διαλυμάτων δεν οφείλονται τόσο στη φύση των διαλυμένων ουσιών ή του διαλύτη, αλλά είναι θέμα μεγέθους της εν διασπορά διαλυμένης ουσίας.

Κολλοειδή συστήματα μπορεί να γίνουν από συνδυασμούς υγρών, αερίων και στερεών ουσιών. Η ομίχλη και ο καπνός είναι κολλοειδή συστήματα με μέσο διασποράς τον αέρα, ενώ η διασπαρμένη ουσία είναι στην πρώτη περίπτωση υγρό, ενώ στη δεύτερη στερεό. Κολλοειδές διάλυμα δε σχηματίζεται από την ανάμιξη αερίου με αέρα.

Τα περισσότερο ενδιαφέροντα κολλοειδή, είναι αυτά που έχουν σαν μέσο διασποράς υγρό και κυρίως νερό. Όλα τα κολλοειδή και όχι μόνο εκείνα στα οποία το μέσο διασποράς είναι υγρό, χαρακτηρίζονται διεθνώς με τον όρο sol και διακρίνονται σε λυόφιλα (υδρόφιλα - αγαπούν το νερό) και λυόφοβα (ασυμβίβαστα με το νερό). Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται με βάση το δεσμό των σωματιδίων, που είναι σε διασπορά με το περιβάλλον υγρό.

Έτσι, στα υδρόφιλα η ένωση οφείλεται σε δυνάμεις συνάφειας ή Van der Waal's, ενώ στα υδρόφοβα αυτό δεν ισχύει.

Στα υδρόφιλα διαλύματα, τα διεσπαρμένα σωματίδια δεν αιωρούνται απλώς μέσα στο περιβάλλον τους, αλλά υφίστανται ενυδάτωση. Δηλαδή, περιβάλλονται από δίπολα νερού, τα οποία προσροφούν στην επιφάνειά τους. Μετά από εξάτμιση του νερού, τα σωματίδια αυτά πλησιάζουν το ένα το άλλο και ενώνονται, σχηματίζοντας μια πη-

κτωματώδη μάζα, οπότε το υδρόλυμα (sol) μετατρέπεται σε πήκτωμα (gel). Αν συνεχιστεί η αφυδάτωση, το πήκτωμα γίνεται περισσότερο συμπαγές και όταν ξεραθεί μετατρέπεται σε υαλόμορφη μάζα. Αν στην υαλόμορφη αυτή μάζα προστεθεί νερό, το πήκτωμα ξαναπαίρνει τη μορφή του υδρολύματος (sol μορφή). Η μετατροπή από τη sol στην gel μορφή και το αντίθετο, είναι δυνατόν να επιτευχθεί και με αλλαγές της θερμοκρασίας.

Τα λυόφιλα κολλοειδή, τα οποία μετά την ψύξη ή την εξάτμιση του υγρού του διαλύματός τους αποκτούν πηκτωματώδη σύσταση, χαρακτηρίζονται ως gel και μπορεί με την αύξηση ή την ελάττωση της θερμοκρασίας, να μεταπέσουν από τη μια μορφή στην άλλη, δίνοντας διαλύματα ιξώδους σύστασης. Τα κολλοειδή αυτά λέγονται αντιστρεπτά (reversible) κολλοειδή και σ' αυτά υπάγονται κυρίως οργανικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους, όπως η ζελατίνη, η κόλλα, καθώς και ανόργανες ενώσεις (άμορφο SiO_2).

Τα λυόφοβα κολλοειδή, όταν μεταπέσουν από τη sol μορφή στη gel, δε σχηματίζουν πηκτή και δεν μπορούν να ενυδατωθούν για να δώσουν κολλοειδές διάλυμα της μορφής sol. Εδώ υπάγονται κυρίως τα μέταλλα, οι θειούχες ενώσεις και τα υδροξείδια των μετάλλων. Τα κολλοειδή αυτά λέγονται μη αντιστρεπτά (irreversible).

Στην οδοντιατρική χρησιμοποιούνται κολλοειδή, στα οποία το μέσο διασποράς είναι νερό, γι' αυτό και λέγονται υδροκολλοειδή. Αυτά είναι διαλύματα στερεών σε νερό και είναι κυρίως λυόφιλα.

Αν διαλύσουμε ζελατίνη σε νερό, τα μόριά της θα προσλάβουν νερό και θα σχηματίσουν ένα υδροκολλοειδές (sol μορφή). Αν το ποσοστό της εσπαρμένης φάσης είναι το ανάλογο, τότε, μετά από ελάττωση της θερμοκρασίας του διαλύματος, σχηματίζεται ημιστερεή ουσία που χαρακτηρίζεται ως πηκτή (gel μορφή).

Το σημείο στο οποίο μεταπίπτει η μια μορφή στην άλλη, αντιστοιχεί στη θερμοκρασία πηκτωματοποίησης (gelation temperature). Στη θερμοκρασία αυτή τα μόρια του διαλυμένου σώματος πλησιάζουν το ένα το άλλο και σχηματίζουν αλυσίδες ή ινίδια, τα λεγόμενα μικύλλια. Τα μικύλλια έχουν διάταξη όπως οι τρίχες της βούρτσας και στα κενά που υπάρχουν μεταξύ τους συγκρατείται το νερό, με δυνάμεις συνάφειας.

Για παράδειγμα, στην περίπτωση του υδροκολλοειδούς άγαρ, τα μικύλλια συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waal's.

Ο σχηματισμός της gel μορφής σε ορισμένα υδροκολλοειδή, επιτυγχάνεται με την αλλαγή της θερμοκρασίας (άγαρ, ζελατίνη) και σε άλλα μετά από χημική αντίδραση (αλγινικό νάτριο).

Στα αντιστρεπτά υδροκολλοειδή, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η εσωτερική ενέργεια των μορίων της πηκτής, τα οποία με το χρόνο αποκτούν μεγαλύτερες μεσομοριακές αποστάσεις.

Όταν η θερμοκρασία φτάσει στη θερμοκρασία υγροποίησης, η πηκτή μεταπίπτει στην υγρή κατάσταση. Το αντίθετο συμβαίνει, όταν η θερμοκρασία ελαττώνεται.

Η διαδικασία αυτή, της μετατροπής από την gel στη sol μορφή, δεν μπορεί να γίνει στα μη αντιστρεπτά υδροκολλοειδή, γιατί η πηκτωματοποίηση οφείλεται σε χημική αντίδραση και όχι σε φυσικούς παράγοντες.

Αν το πηγμένο υλικό (gel) ξαναζεσταθεί σε θερμοκρασία πάνω από αυτήν της υγροποίησης, αποκτά τη μορφή sol. Από τη μορφή sol για να μεταπέσει στη gel, υπάρχει ένα διάστημα θερμοκρασίας, που το υλικό βρίσκεται σε ρευστή μορφή.

Η διαφορά αυτή, μεταξύ της θερμοκρασίας

πηκτωματοποίησης και υγροποίησης που ονομάζεται υστέρηση, εξαρτάται από την πυκνότητα διασποράς της κολλοειδούς ουσίας και είναι το φαινόμενο που επιτρέπει στον οδοντίατρο τη χρησιμοποίηση ορισμένων κολλοειδών, όταν αυτά είναι σε ρευστή κατάσταση και σε θερμοκρασία ανεκτή από τους ιστούς του στόματος (45 ^{o}C).

Το gel των υδροκολλοειδών έχει αρκετή αντοχή στις διατμητικές τάσεις, ειδικά αν η ταχύτητα εφαρμογής της δύναμης είναι αυξημένη, γιατί τα μικύλλια αντέχουν περισσότερο σε τέτοιες δυνάμεις. Σε τάσεις που διαρκούν μεγάλο χρονικό διάστημα, δηλαδή όταν η ταχύτητα της δύναμης είναι μικρή, εμφανίζεται ροή, σαν αποτέλεσμα των διαταραχών στη σχέση του δικτύου, ανάμεσα στο μέσο διασποράς και την κατάσταση των μικυλλίων.

Η στερεότητα και η αντοχή του gel είναι ανάλογη με την πυκνότητα της διεσπαρμένης φάσης και τη θερμοκρασία.

Ορισμένες φορές, είναι δυνατόν η gel μορφή να καταστραφεί και να μετατραπεί σε υδρόλυμα, μετά από απλή μηχανική καταπόνηση. Το φαινόμενο ονομάζεται θιξοτροπία και οι αντίστοιχες ουσίες θιξότροπες. Τα υλικά, τα οποία εμφανίζουν αύξηση της ρευστότητάς τους, μετά από πίεση που ασκείται στη μάζα τους, ονομάζονται θιξότροπα. Στην οδοντιατρική, θιξοτροπική συμπεριφορά έχουν οι κονίες, οι συνθετικές ρητίνες και τα ελαστικομερή αποτυπωτικά υλικά, τα οποία εμφανίζουν μεγαλύτερη ρευστότητα κατά την διάρκεια της αποτύπωσης, αν σ' αυτά ασκηθεί δύναμη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αδάμ Α.Κ.: Οδοντιατρικά Υλικά. Εκδόσεις Γ. Παρισιάνος, Αθήνα **1973.**

Σακελλαρίδης Οδ.: Γενική Χημεία Ι. Γενικό μέρος, Πρώτη έκδοση, Αθήνα **1985.**

Skinner E.W.: The science of Dental Materials. Third ed. Revised. W.B.S. Saunders Co., **1951.**

9. Πολυμερισμός

Η σύνδεση πολλών απλών μικρών μορίων έχει ως αποτέλεσμα, τη δημιουργία ενός σύνθετου μορίου που λέγεται μακρομόριο. Όπως είναι φυσικό, το μοριακό βάρος του μακρομόριου είναι πολλαπλάσιο του μοριακού βάρους των μικρών μορίων.

Η σύνδεση αυτή, η οποία γίνεται με τη βοήθεια μιας σειράς αλυσιδωτών χημικών αντιδράσεων, κατά τις οποίες πολλά μικρά μόρια μικρού μοριακού βάρους, αφού ενωθούν, συνθέτουν ένα μακρομόριο μεγάλου μοριακού βάρους, λέγεται πολυμερισμός (polymerization), το τελικό μακρομόριο πολυμερές (polymer), τα δε μικρά μόρια, που αρχικά ενώθηκαν, λέγονται μονομερή (monomers).

Τα πολυμερή, λοιπόν, γίνονται από επανάληψη των επιμέρους δομικών μονάδων (μονομερών), τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς και χαρακτηρίζονται από πολλά μεγάλα μόρια. Οι φυσικές ιδιότητες των πολυμερών είναι διαφορετικές, από εκείνες των μονομερών μορίων από τα οποία αποτελούνται.

Τα μακρομόρια είναι συνήθως οργανικά πολυμερή, αλλά μπορεί να είναι και ανόργανα, όπως π.χ. ο γραφίτης.

Τα διάφορα οδοντιατρικά υλικά, όπως οι πλαστικές συνθετικές ρητίνες για οδοντοστοιχίες ή για προστομιακές όψεις στεφανών, τα αποτυπωτικά υλικά κ.λπ. ανήκουν στην κατηγορία των πολυμερών, επειδή περιέχουν συστατικά μεγάλου μοριακού βάρους, τα οποία προήλθαν από το συνδυασμό απλούστερων μορίων.

Ανάλογα με την αντίδραση του πολυμερισμού, τα πολυμερή χωρίζονται σε πολυμερή συμπύκνωσης και σε πολυμερή προσθήκης ή άθροισης, ο δε πολυμερισμός λέγεται πολυμερισμός συμπύκνωσης και αθροιστικός πολυμερισμός.

Πιο σωστή ταξινόμηση είναι εκείνη του Flory, ο οποίος διακρίνει δύο ομάδες αντιδράσεων:

α: τις αλυσιδωτές αντιδράσεις (chain reactions), οι οποίες σε γενικές γραμμές αντιστοιχούν στις αντιδράσεις προσθήκης και

β: τις σταδιακές αντιδράσεις (step reactions), οι οποίες σε γενικές γραμμές αντιστοιχούν στις αντιδράσεις συμπύκνωσης.

Η κατάταξη αυτή βασίζεται στο μηχανισμό της αντίδρασης και όχι στο αν το μονομερές ενσωματώνεται αυτούσιο ή όχι στο πλέγμα.

Τα χαρακτηριστικά των δύο αυτών κατηγοριών είναι:

α: αλυσιδωτές αντιδράσεις

- Τό μόνο είδος το οποίο αντιδρά, είναι εκείνο που προστίθεται στο ενεργό άκρο της αλυσίδας που αυξάνεται σε μήκος
- Η ποσότητα του μονομερούς συνεχώς ελαττώνεται, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης
- Οι μακρομοριακές αλυσίδες σχηματίζο-

νται δια μιας και το μοριακό βάρος τους (Μ.Β.) αυξάνεται ελάχιστα με το χρόνο. Δηλαδή, ο σχηματισμός της αλυσίδας είναι ακαριαίος

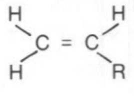
- Ο μακρύς χρόνος πολυμερισμού δε συντελεί στην αύξηση του Μ.Β. του προϊόντος, αλλά στην αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης.

β: σταδιακές αντιδράσεις

- Όλα τα μοριακά είδη στο χώρο της αντίδρασης, μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους
- Το ή τα μονομερή εξαφανίζονται σχεδόν αμέσως, μόλις αρχίσει η αντίδραση
- Το Μ.Β. των μακρομορίων αυξάνει συνεχώς με την πάροδο του χρόνου
- Για να ληφθεί μεγάλο Μ.Β. στις σταδιακές αντιδράσεις, η αντίδραση πρέπει να διαρκεί πολύ χρόνο.

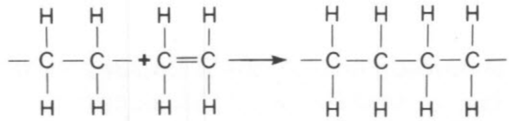
9.1. Αθροιστικός πολυμερισμός ή αλυσιδωτές αντιδράσεις πολυμερισμού

Για να γίνει πολυμερισμός, είναι απαραίτητη η ύπαρξη μιας ακόρεστης ομάδας. Έτσι για το απλούστερο πολυμερές έχουμε:



όπου R είναι μια ρίζα, η οποία μπορεί να αλλάζει κατά βούληση.
Αν η ρίζα R είναι υδρογόνο, το αρχικό αέριο αιθυλένιο μπορεί, κάτω από ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, να πολυμεριστεί σε πολυαιθυλένιο.
Αν αντί υδρογόνου προστεθεί χλώριο, έχουμε το χλωριούχο βινύλιο, το οποίο πολυμερίζεται σε χλωριούχο πολυβινύλιο κ.ο.κ.

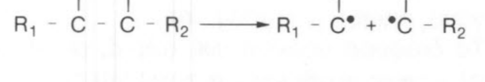
Για να γίνει ο πολυμερισμός του αιθυλενίου, πρέπει να ενεργοποιηθούν τα μόριά του και να ανοίξει ο διπλός δεσμός. Τα ενεργοποιημένα μόρια έρχονται σε επαφή με άλλα, τα οποία και ενεργοποιούν και έτσι συνεχίζεται ο πολυμερισμός, μέχρι να γίνει το τελικό πολυμερές.



Ο πολυμερισμός από άποψη σταδιακής εξέλιξης, μπορεί να διαιρεθεί σε τρία κύρια στάδια: (1) το αρχικό στάδιο, (2) το στάδιο της διάδοσης και (3) το τελικό στάδιο.

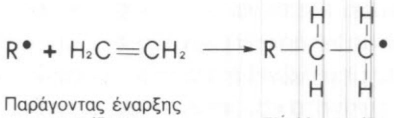
1. Αρχικό στάδιο

Για να ενεργοποιηθεί το μόριο του αιθυλενίου είναι απαραίτητη η ύπαρξη μιας ουσίας, που όταν αποσυντεθεί παράγει ελεύθερες ρίζες, οι οποίες με τη σειρά τους θα ενεργοποιήσουν τα μόρια του αιθυλενίου. Τέτοιες ουσίες είναι συνήθως οργανικά υπεροξείδια, τα οποία αφού διασπαστούν δίνουν χημικές ομάδες (CH_3^-, $C_6H_5^-$, κ.λπ.) με ελεύθερα ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία μπορεί να προκαλέσουν χημική αντίδραση.
Η διάσπαση του υπεροξειδίου και η παραγωγή ελεύθερης ρίζας, σχηματικά γίνεται ως εξής:



Το στίγμα στον άνθρακα παριστάνει ελεύθερο ηλεκτρόνιο σθένους. Οι ρίζες, οι οποίες παράγονται από την αποσύνθεση του οργανικού υπεροξειδίου, πολύ γρήγο-

ρα ενώνονται με τα μόρια του μονομερούς (π.χ. αιθυλενίου).



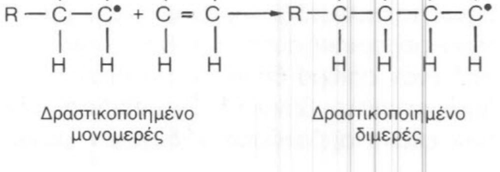
Παράγοντας έναρξης της αντίδρασης

Ελεύθερη ρίζα

Η ένωση που προκύπτει από την αντίδραση, διαθέτει ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο σθένους, το οποίο δρα ως ελεύθερη ρίζα. Το οργανικό υπεροξείδιο, που δίνει τις ελεύθερες ρίζες, λέγεται παράγοντας έναρξης του πολυμερισμού (initiator). Το μονομερές που ήρθε σε επαφή με την ελεύθερη ρίζα, μετά τη διάσπαση του υπεροξειδίου και σχημάτισε ενεργό ένωση, ονομάζεται δραστικοποιημένο μονομερές (activated monomer). Το δραστικοποιημένο μονομερές έχει μεγάλη ικανότητα για αντίδραση και έτσι ενώνεται με άλλο μονομερές, το οποίο δραστικοποιεί. Το ίδιο συνεχίζεται μέχρι να τελειώσει η αντίδραση.

2. Στάδιο διάδοσης

Το μόριο του μονομερούς που δραστικοποιήθηκε (δραστικοποιημένο μονομερές), αντιδρά με τα άλλα μόρια του μονομερούς για το σχηματισμό μεγαλομοριακής ένωσης (πολυμερές). Το στάδιο αυτό, του σχηματισμού της μεγαλομοριακής ένωσης, λέγεται στάδιο διάδοσης (propagation). Στο στάδιο αυτό, είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση καταλύτη, που μπορεί να είναι χημικές ουσίες, ακτινοβολία ή θερμότητα.

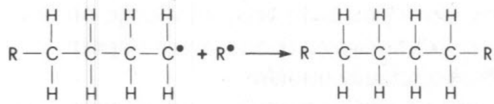


Δραστικοποιημένο μονομερές

Δραστικοποιημένο διμερές

3. Τελικό στάδιο

Έτσι φτάνουμε στο τελικό στάδιο (termination), κατά το οποίο μια ελεύθερη ρίζα έρχεται σε επαφή με άλλο δραστικοποιημένο μόριο μονομερούς, οπότε τα ελεύθερα ηλεκτρόνιά τους διαμοιράζονται, σχηματίζεται δεσμός σθένους και ο κύκλος της αντίδρασης κλείνει.
Παραστατικά, το τέλος του πολυμερισμού έχει ως εξής:



Τελικό στάδιο πολυμερισμού

Δεσμός σθένους

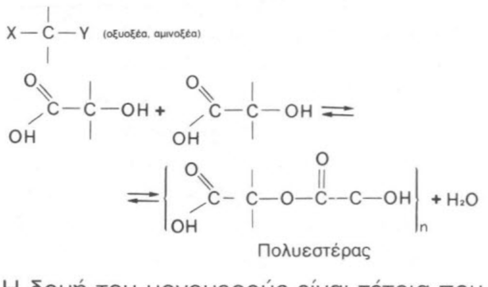
Ο πολυμερισμός μπορεί επίσης να τελειώσει, όταν μια ρίζα του πολυμερούς έρθει σε επαφή με ξένες προσμίξεις.
Κατά τον αθροιστικό πολυμερισμό και για δεδομένο μονομερές, η συγκέντρωση του μονομερούς ελαττώνεται με αργό ρυθμό και το μοριακό βάρος του τελικού προϊόντος, είναι ανεξάρτητο από την πρόοδο και το χρόνο διάρκειας της αντίδρασης.
Έτσι, μπορεί να επιτευχθεί η δημιουργία πολυμερών με μεγάλο μοριακό βάρος σε μικρό χρονικό διάστημα ή και σχεδόν αμέσως με την αρχή της αντίδρασης. Αυτό εξαρτάται άμεσα από το μοριακό βάρος του μονομερούς, δηλαδή της βασικής δομικής μονάδας.
Η συσχέτιση της απόδοσης της αντίδρασης πολυμερισμού και του τύπου του μονομερούς, εξηγείται με βάση τις μεταβολές της κινητικότητας των ελεύθερων ριζών του σταδίου διάδοσης του πολυμερισμού, που οφείλεται σε διαφορές του μοριακού βάρους, οι οποίες ανάγονται σε φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης.
Κατά τον αθροιστικό πολυμερισμό, δε σχη-

ματίζονται παραπροϊόντα, όπως συμβαίνει κατά τον πολυμερισμό συμπύκνωσης.

9.2. Πολυμερισμός συμπύκνωσης ή σταδιακές αντιδράσεις

Ο πολυμερισμός συμπύκνωσης γίνεται με τον ίδιο μηχανισμό, που γίνονται οι χημικές αντιδράσεις μεταξύ δύο ή τριών απλών μορίων. Κατά την αντίδραση, όμως, του πολυμερισμού παρατηρείται το φαινόμενο του σχηματισμού μιας νέας σύνθετης ουσίας, η οποία προέρχεται από την αντίδραση δύο διαφορετικών ουσιών.

Κατά τον πολυμερισμό συμπύκνωσης σχηματίζονται παραπροϊόντα, που έχουν τη μορφή απλών χημικών ενώσεων, όπως π.χ. νερό, αλογονικά οξέα, αμμωνία, αλκοόλη. Γι' αυτό και το τελικό μεγαλομόριο, έχει διαφορετική σύνθεση από τα αρχικά προϊόντα.



Πολυεστέρας

Η δομή του μονομερούς είναι τέτοια που, εξαιτίας της παραγωγής πτητικών προϊόντων, η αντίδραση του πολυμερισμού αυτοκαταλύεται, αυξάνοντας τον αριθμό των μορίων, πράγμα το οποίο συνεπάγεται ελάττωση των μορίων του μονομερούς.

Στον πολυμερισμό συμπύκνωσης, λοιπόν, η συγκέντρωση του μονομερούς μειώνεται γρήγορα, εξαιτίας αυτού του μηχανισμού.

Χαρακτηριστική πολυμερής ουσία που σχηματίζεται με τη διαδικασία της συμπύκνωσης, είναι ο βακελίτης, ο οποίος είναι πολυμερές συμπύκνωσης της φαινόλης και της φορμαλδεΰδης με παραπροϊόν το νερό.

Ο σχηματισμός πολυμερών με συμπύκνωση, χρειάζεται αρκετό χρόνο για να ολοκληρωθεί και τείνει να σταματήσει όταν τα μόρια αποκτήσουν μεγάλο μέγεθος, μια και καθώς μεγαλώνει η αλυσίδα, γίνονται λιγότερο ευκίνητα και μειώνονται σε αριθμό. Το μοριακό βάρος αυξάνεται με την πρόοδο της αντίδρασης, χωρίς να υπάρχει θεωρητικά κάποιο όριο. Για να φτάσουμε, όμως, σε πολυμερές μεγάλου μοριακού βάρους είναι πολύ δύσκολο και απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα. Ένα πολυμερές συμπύκνωσης, όπως το Nylon, έχει πολύ καλές ιδιότητες, όταν φτάσει σε μοριακό βάρος 10.000 μέχρι 20.000. Συνήθως, το τελικό πολυμερές δεν έχει καθορισμένο μοριακό βάρος, αλλά αποτελείται από μια σειρά πολυμερών, που το άθροισμα των μοριακών τους βαρών και ιδιοτήτων μας δίνει τις επιθυμητές ιδιότητες.

Στην οδοντιατρική, πολυμερισμό συμπύκνωσης έχουμε κυρίως στα ελαστικομερή υλικά της μερκαπτάνης και της σιλικόνης.

Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται:

1. **Από τα είδη των μονομερών που συμβάλλουν στη δημιουργία του πολυμερούς (συμπολυμερές)**
2. **Από το δομικό τύπο των πολυμερών**
3. **Από το βαθμό πολυμερισμού**
4. **Από το μοριακό βάρος**
5. **Από την κατανομή του μοριακού βάρους.**

9.3. Βαθμός πολυμερισμού

Κάθε πολυμερές, χαρακτηρίζεται από το μήκος της αλυσίδας του μακρομορίου του. Η μακρομοριακή αυτή αλυσίδα αποτελείται από έναν αριθμό δομικών μονάδων, οι οποίες επαναλαμβάνονται. Ο αριθμός αυτών των επαναλαμβανόμενων δομικών μονά-

δων, εκφράζει το βαθμό πολυμερισμού (degree of cure), ο οποίος εκφράζεται και με το βαθμό του μέσου μοριακού βάρους. Ο βαθμός πολυμερισμού είναι χημικό μέγεθος μεγάλης σπουδαιότητας, επειδή εκφράζει τη δομική πυκνότητα του πολυμερούς δικτύου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει συγκεντρώσει αυτή η παράμετρος στα συστήματα αθροιστικού πολυμερισμού. Τα κυριότερα υλικά αυτής της κατηγορίας, πολυμερίζονται με βάση την εξώθερμη μετατροπή των διπλών δεσμών άνθρακα, σε τρισδιάστατο πλέγμα απλών. Η δημιουργία όμως του τρισδιάστατου πλέγματος, γίνεται με την προσθήκη διμεθακρυλικών παραγώγων, δηλαδή μορίων που φέρουν δύο διπλούς δεσμούς.

Όταν ένας από αυτούς τους δεσμούς αντιδράσει, τότε το μόριο χάνει την αρχική κινητικότητά του και λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων αυξάνεται η πιθανότητα να μην πολυμεριστεί ο δεύτερος δεσμός. Το ποσοστό των δεσμών που παραμένουν στην πολυμερή φάση, ονομάζεται ποσοστό υπολειπόμενων διπλών δεσμών άνθρακα (Π.Υ.Δ.) και έχει βρεθεί ότι επηρεάζει ένα πλήθος φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών υλικών, όπως τη σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας, τη θλιπτική και διατμητική αντοχή, τον ερπυσμό, τη χρωματική απόδοση, τη συστολή πολυμερισμού κ.λπ.

Επιπλέον, μεγάλη σημασία δίνεται τελευταία στην ικανότητα των υπολειπόμενων δεσμών να αντιδρούν πολύ αργότερα, δίνοντας προϊόντα οξείδωσης τα οποία επηρεάζουν δυσμενώς τις ιδιότητες του πλέγματος, αλλά και τη βιοσυμβατότητά του, αφού το τελικό προϊόν της οξείδωσης είναι η φορμαλδεΰδη. Αρκετές μέθοδοι και τεχνικές έχουν προταθεί για τη μείωση του Π.Υ.Δ., αλλά και με τις καλύτερες συνθήκες δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί τέλεια απόδοση.

9.4. Μοριακό βάρος

Τα πολυμερή χαρακτηρίζονται κυρίως από το μοριακό βάρος τους. Ως μοριακό βάρος ενός πολυμερούς, ορίζουμε το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού επί το μοριακό βάρος της δομικής μονάδας που επαναλαμβάνεται. Τα πολυμερή και ειδικά τα υψηλά πολυμερή περιέχουν μόρια με διαφορετικό βάρος, δεδομένου ότι το μέγεθος και ο αριθμός των μορίων του μονομερούς διαφέρει από αλυσίδα σε αλυσίδα.

Η ανομοιογένεια αυτή, η οποία οφείλεται στη διαφορετική ανάπτυξη κάθε πολυμερούς μορίου, μας αναγκάζει να προσδιορίσουμε το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς με συνάρτηση πιθανοτήτων, δηλαδή με το μέσο όρο των μοριακών βαρών των μορίων του πολυμερούς. Βλέπουμε, λοιπόν, ότι η έννοια του μοριακού βάρους των πολυμερών, που είναι βασικός παράγοντας επηρεασμού των φυσικοχημικομηχανικών τους ιδιοτήτων, διαφέρει από αυτή των χημικών ενώσεων*.

Για πολλά οδοντιατρικά υλικά το μέσο μοριακό βάρος είναι από 300 - 3600 πριν από την πήξη τους, ενώ μετά την πήξη φτάνουν από 8000 μέχρι 39000. Τα δόντια από ακρυλική ρητίνη, που αποτελούνται από διασταυρούμενα πολυμερή, έχουν μοριακό βάρος πάνω από 600.000 και φτάνουν μέχρι 1.200.000

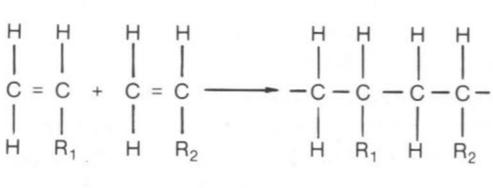
Το μοριακό βάρος της σκόνης (πολυμερές) της ακρυλικής ρητίνης, η οποία χρησιμο-

* Μοριακό βάρος μιας ένωσης, ονομάζεται ο λόγος του βάρους ενός μορίου της ένωσης, προς το βάρος ενός ατόμου υδρογόνου.

ποιείται για βάσεις οδοντοστοιχιών, κυμαίνεται από 500.000 μέχρι 1.000.000, ενώ το τελικό προϊόν έχει μοριακό βάρος που φτάνει μέχρι 1.200.000.

9.5. Συμπολυμερισμός

Κατά τον πολυμερισμό του αιθυλενίου είδαμε, ότι το μακρομόριο του πολυαιθυλενίου σχηματίστηκε από συνένωση ομοειδών μορίων. Αν όμως κατά τον πολυμερισμό, αντί για ομοειδή μόρια ενωθούν δύο ή περισσότερα διαφορετικά μονομερή, θα έχουμε το σχηματισμό ενός πολυμερούς, το οποίο θα περιέχει μονάδες από όλα τα μονομερή που πήραν μέρος στην αντίδραση.
Τα πολυμερή που παράγονται με αυτόν τον τρόπο, ονομάζονται συμπολυμερή (copolymers) και η διαδικασία του σχηματισμού τους, που είναι μια παραλλαγή της απλής αντίδρασης πολυμερισμού, λέγεται συμπολυμερισμός (copolymerization). Για παράδειγμα, δύο μονομερή από παράγωγα του αιθυλενίου, στα οποία οι ρίζες R_1 και R_2 είναι διαφορετικές, μας δίνουν ένα συμπολυμερές, το οποίο αποτελείται από δύο συμμονομερή.



Αν είχαμε τρία συμμονομερή, τότε θα είχαμε ένα τριπολυμερές κ.λπ. Επειδή, συχνά, τα συμμονομερή δεν έχουν την ίδια τάση πολυμερισμού, το τελικό πολυμερές αποτελείται από ένα μίγμα πολυμερών και συμπολυμερών.
Ο συμπολυμερισμός μπορεί να παρομοιαστεί με την κραματοποίηση των μετάλλων, όσον αφορά τις μεταβολές των φυσικών ιδιοτήτων των πολυμερών υλικών, μια και το τελικό προϊόν, το οποίο προκύπτει μετά την ένωση δύο διαφορετικών μονομερών, έχει ιδιότητες που διαφέρουν σημαντικά από εκείνες των μονομερών.
Με το συμπολυμερισμό διαφόρων μονομερών, μπορούμε να πετύχουμε αρκετή βελτίωση στις ιδιότητες των πολυμερών, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή βασικών πλακών για οδοντοστοιχίες. Το μεθακρυλικό μεθύλιο για παράδειγμα, το οποίο χρησιμοποιείται στις ολικές οδοντοστοιχίες, αν πολυμεριστεί με μικρή ποσότητα ακρυλικού αιθυλίου δίνει συμπολυμερές, το οποίο έχει μεγαλύτερη ελαστικότητα, από εκείνη του μεθακρυλικού μεθυλίου.

9.5.1. Ταξινόμηση συμπολυμερών

Η θέση των ριζών R_1 και R_2, στην πραγματικότητα, δεν είναι αυτή που απεικονίζεται στο προηγούμενο παράδειγμα. Αντίθετα, η θέση τους είναι τυχαία ακολουθώντας το νόμο των πιθανοτήτων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφόρων σχημάτων.
Γενικά, τα συμπολυμερή χωρίζονται σε 4 κατηγορίες, ανάλογα με τη διάταξη των δομικών τους μονάδων στην αλυσίδα.
α) τα εναλλασόμενα συμπολυμερή (alte - mating copolymers),όπου οι μονάδες Α και Β εναλλάσσονται με τη σειρά

A -B - A - B - A - B- ....

β) τα τυχαία ή στατιστικά συμπολυμερή (randon ή statistical copolymers), που οι μονάδες τους διατάσσονται τυχαία κατά μήκος της αλυσίδας (γραμμικό πολυμερές)

A - B - A - A - A - B - B - A - B - B - B -........

γ) τα συμπολυμερή κατά συστάδες (copolymers block). Σ' αυτά, αν τα μονομερή είναι τελείως καθαρά (ιδανικά μονομερή), έχουμε σχηματισμό μακρών συστάδων μονομερών κατά μήκος της αλυσίδας του συμπολυμερούς

A - A - A - ...A - A - B - B - B - ...B - B - A - A...

αλλοιώς έχουμε συστάδες ομοπολυμερών και συστάδες συμπολυμερών.

δ) τα εμβολιασμένα συμπολυμερή (graft copolymers). Εδώ συστάδες, οι οποίες αποτελούνται σχεδόν εξ ολοκλήρου από τον τύπο του ενός μονομερούς, προσκολλώνται στη βασική αλυσίδα του άλλου μονομερούς.

Τα εμβολιασμένα μονομερή είναι δυνατόν να αποτελούνται και από συστάδες συμπολυμερών, οι οποίες είναι προσκολλημένες στις αλυσίδες των ομοπολυμερών:

```
A – A – A – A – A – A –
    I       I       I
    B       B       B
    I       I       I
    B       B       B
    :       :       :
    B       B       B
    I       I       I
    B       B       B
    I       I       I
```

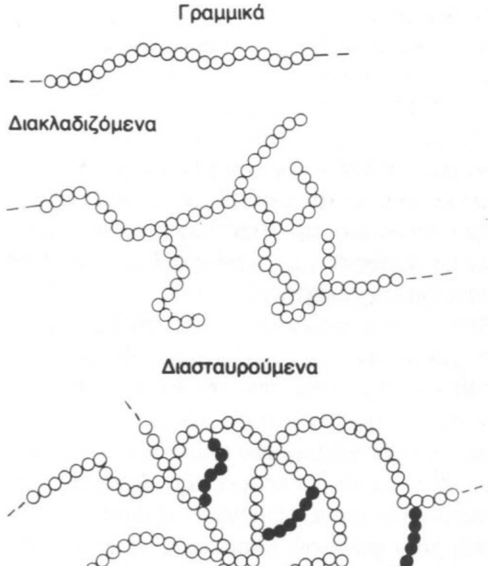
Όπως βλέπουμε από το παράδειγμα, έχουμε διακλαδιζόμενο συμπολυμερές και όχι γραμμικό, όπως στις άλλες περιπτώσεις. Τα εμβολιασμένα πολυμερή, τα οποία παράγονται από την αντίδραση ενός μονομερούς με ένα ήδη έτοιμο πολυμερές, έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τα γραμμικά.

Με τον εμβολιασμό των πολυμερών, είναι δυνατόν να δημιουργηθεί τεράστια ποικιλία νέων υλικών, με διαφορετικές ιδιότητες.

Τα συμπολυμερή, ανάλογα με την αρχιτεκτονική τους δομή, διακρίνονται σε γραμμικά, διακλαδιζόμενα και διασταυρούμενα. (Εικ. 9.1.)

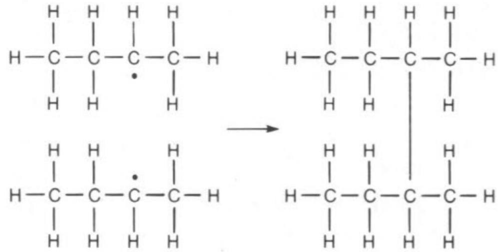
Στα γραμμικά πολυμερή, οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων ενισχύονται και η δύναμη που απαιτείται για να αποχωριστούν οι πολυμερικές αλυσίδες είναι μεγαλύτερη, από εκείνη του ομοιοπολικού δεσμού της βασικής αλυσίδας.

Στα διακλαδιζόμενα πολυμερή, η δομή είναι γεωμετρική, περίπλοκη, ενώ **στα διασταυρούμενα** έχουμε σύνδεση των μονάδων σε τρισδιάστατη διάταξη.



Εικ. 9.1. Γραμμικά, διακλαδιζόμενα και διασταυρούμενα ομο- και συμπολυμερή (Craig).

Τα διακλαδιζόμενα πολυμερή, καθώς και τα διασταυρούμενα, έχουν καλύτερες ιδιότητες από τα γραμμικά. Αυτό ερμηνεύεται απο το γεγονός, ότι στα διακλαδιζόμενα υπάρχουν πολλές παράπλευρες αλυσίδες, οι οποίες αλληλοπλέκονται, δημιουργώντας στενότερη συναρμογή μεταξύ τους.
Στα διασταυρούμενα πολυμερή, έχουμε τη δημιουργία γεφυρών μεταξύ δύο ή περισσότερων γραμμικών αλυσίδων και ανάπτυξη δεσμών σθένους μεταξύ των μορίων των αλυσίδων.



Ο δεσμός σθένους, μπορεί να δημιουργηθεί μετά από την απόσπαση ενός υδρογόνου, όπως είδαμε στον παραστατικό τύπο, με τη βοήθεια π.χ. ακτινοβολίας, οπότε τα ελεύθερα ηλεκτρόνια μπορεί να ενωθούν.
Κάτι τέτοιο συμβαίνει, κατά τη θέρμανση του ελαστικού παρουσία θείου (θείωση,vulcanization), κατά την οποία το θείο δημιουργεί την ανάπτυξη δεσμών σθένους, μεταξύ των γραμμικών αλυσίδων του πολυμερούς.Το αποτέλεσμα της θείωσης του ελαστικού, είναι η αύξηση της ανθεκτικότητας του φυσικού ελαστικού από 300 σε 3000 psi. Παρόμοια διασταυρούμενα πολυμερή, έχουμε κατά τον πολυμερισμό των ελαστικομερών αποτυπωτικών υλικών και κατά την πήξη του αλγινικού νατρίου.
Τα διασταυρούμενα πολυμερή είναι ανθεκτικότερα, δεν απορροφούν πολύ νερό και ελαττώνουν τη διαλυτότητα των ρητινών.
Βασικές πλάκες οδοντοστοιχιών, οι οποίες έχουν κατασκευαστεί από διασταυρούμενα πολυμερή, είναι ανθεκτικότερες στην παραμόρφωση, από εκείνες που είναι κατασκευασμένες από γραμμικό πολυμερές.
Τα διασταυρούμενα πολυμερή χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ακρυλικών δοντιών, επειδή αυξάνουν την αντοχή τους στις δυνάμεις που δέχονται κατά τη μάσηση και την αντίστασή τους στους διάφορους διαλύτες. Πολλές θερμοπλαστικές ρητίνες, με την τεχνική της σταυροειδούς σύνδεσης μετατρέπονται σε θερμοσκληρυνόμενες.
Εδώ πρέπει να τονιστεί, ότι οι ακρυλικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται, είναι κυρίως θερμοπλαστικές, δηλαδή αποκτούν ξανά την πλαστικότητά τους όταν ξαναθερμανθούν.
Αντίθετα, οι σταυροειδώς συνδεμένες ρητίνες είναι θερμοσκληρυνόμενες, δηλαδή δεν επαναπλαστικοποιούνται κατά την επαναθέρμανση.
Τα σύγχρονα πολυμερή, τα οποία χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική για προσθετικές αποκαταστάσεις ή σαν επανορθωτικά υλικά, είναι του τύπου των διασταυρούμενων πολυμερών.

9.6. Δομή

Τα περισσότερα οδοντιατρικά πολυμερή είναι άμορφα και έχουν δομή όπως αυτή της εικόνας 9.1., όπου οι αλυσίδες των πολυμερών συμπλέκονται άτακτα μεταξύ τους. Είναι φανερό, ότι μια τέτοια διάταξη των πολυμερών κάνει δύσκολη τη μετακίνησή τους, όταν το πολυμερές είναι σε στερεή κατάσταση.
Πολλά πολυμερή εμφανίζουν, όμως, κάποιο βαθμό κρυσταλλοποίησης. Η κρυ-

σταλλοποίηση εμφανίζεται όταν υπάρχει κανονική μοριακή δομή και μετά από την εφαρμογή εξωτερικής εφελκυστικής δύναμης, οπότε οι αλυσίδες του πολυμερούς ευθυγραμμίζονται, με κατεύθυνση τον άξονα της δύναμης. Το ίδιο συμβαίνει κατά την αργή ψύξη λειωμένου πολυμερούς, που έχει μεγάλο βαθμό χημικής και γεωμετρικής κανονικότητας.

Η κρυσταλλοποίηση γίνεται σε δύο στάδια, με τη δημιουργία κρυσταλλιτών, που έχουν διαστάσεις λίγων Å.

Στο πρώτο στάδιο σχηματίζεται ένας πυρήνας, που δημιουργείται αυτόματα ή εξαιτίας της ύπαρξης κάποιας ακαθαρσίας. Στο δεύτερο στάδιο, γύρω από τον πυρήνα αναπτύσσεται ένας κρυσταλλίτης.

Η κρυσταλλοποίηση ενός πολυμερούς εξαρτάται από τον τρόπο πολυμερισμού, τον τύπο του πολυμερούς, το μοριακό βάρος, τις συνθήκες κρυστάλλωσης κ.λπ.

Τα περισσότερα πολυμερή είναι ημικρυσταλλικά, ενώ ολοκληρωτικά κρυσταλλικό πολυμερές δεν υπάρχει. Ελάχιστα είναι τα πολυμερή, που δεν έχουν τουλάχιστον ίχνη κρυστάλλωσης.

Τα κρυσταλλικά πολυμερή έχουν καλύτερη αντοχή στη θραύση, μεγαλύτερη σκληρότητα, είναι δύσκαμπτα και δε διαλύονται εύκολα σε διάφορους διαλύτες.

Το ποσοστό της κρυσταλλωμένης μάζας ενός πολυμερούς, καθορίζει το βαθμό κρυσταλλικότητάς του.

Η κρυσταλλοποίηση εμποδίζεται από μικρά διακλαδούμενα πολυμερή, από το συμπολυμερισμό,από τους παράγοντες πλαστικοποίησης και από την τυχαία ταξινόμηση των μεγάλου μεγέθους ομάδων.

Οι οδοντιατρικές ρητίνες είναι ημικρυσταλλικά πολυμερή. Οι ρητίνες τύπου μεθακρυλικού μεθυλίου, στο μικροσκόπιο, δίνουν την εικόνα διφασικού μίγματος, το οποίο αποτελείται από αδιάλυτους κόκκους του αρχικού πολυμερούς, οι οποίοι περιβάλλονται από το νέο πολυμερές, που σχηματίστηκε από την επίδραση του μονομερούς στα όρια των πολυμερών κόκκων.

Η ακρυλική ρητίνη έχει μεγάλο βαθμό κρυσταλλώσεως, όταν πολυμερίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στους $60^{o}C$ ο βαθμός κρυσταλλικότητας της ακρυλικής οδοντιατρικής ρητίνης είναι 76%.

9.7. Υπολειπόμενο μονομερές

Ο πολυμερισμός τελειώνει, όταν μια ρίζα του πολυμερούς έρθει σε επαφή με ένα άλλο δραστικοποιημένο μόριο μονομερούς, οπότε έχουμε διαμοιρασμό των ηλεκτρονίων και δημιουργία δεσμού σθένους. Θεωρητικά αυτό γίνεται, όταν όλα τα μόρια του μονομερούς αντιδράσουν με άλλα μονομερή, οπότε και τελειώνει η αντίδραση. Στην πράξη όμως, η αντίδραση σταματάει πριν εξαντληθεί το μονομερές. Έτσι, έχουμε πάντα μια ποσότητα μονομερούς που δεν πήρε μέρος στην αντίδραση και παραμένει ελεύθερο. Αυτό λέγεται υπολειπόμενο μονομερές και για την περίπτωση των ακρυλικών ρητινών, που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική, ανέρχεται σε 0,2 - 0,5% του αρχικού.

Το υπολειπόμενο μονομερές, επηρεάζει, όπως είναι φυσικό, το μοριακό βάρος του τελικού πολυμερούς και η ποσότητά του είναι αντιστρόφως ανάλογη του βαθμού πολυμερισμού. Στην οδοντιατρική, το ποσό του υπολειπόμενου μονομερούς, αν ξεπερνάει κάποιο όριο, είναι δυνατό να προκαλέσει ερεθισμό του στοματικού βλεννογόνου, καθώς επίσης αλλεργικές και τοξικές αντιδράσεις.

Η ποσότητα του υπολειπόμενου μονομερούς σε μια οδοντοστοιχία, εξαρτάται από τη σωστή όπτηση της οδοντοστοιχίας. Αν

οι συνθήκες όπτησης δεν είναι σωστές, τότε έχουμε μεγαλύτερη ποσότητα υπολειπόμενου μονομερούς.Στις περιπτώσεις αυτές, ο πολυμερισμός συνεχίζεται μέσα στο στόμα, με αποτέλεσμα στρέβλωση των οδοντοστοιχιών και απώλεια του σχήματος της οδοντοστοιχίας, αλλά και της επαφής με το βλεννογόνο.

Εκτός από το υπολειπόμενο μονομερές, είναι δυνατό να παραμείνει στη μάζα των ακρυλικών ρητινών και καταλύτης (π.χ. υπεροξείδιο του βενζολίου) ή προϊόντα της διάσπασής του. Η ποσότητα των συστατικών αυτών εξαρτάται, επίσης, από τις συνθήκες της όπτησης των οδοντοστοιχιών και κυρίως από το χρόνο θέρμανσης του υλικού. Αν η θέρμανση των οδοντοστοιχιών, κατά το ψήσιμό τους, είναι μικρής διάρκειας, τότε θα υπάρχουν εκτός των άλλων και μεγαλύτερα ποσοστά υπολειπόμενου μονομερούς, υπεροξειδίου του βενζολίου, καθώς και το τελικό προϊόν αυτής της διάσπασης, που είναι το βενζένιο, το οποίο σε ποσοστό πάνω από 0,1% είναι πιθανό να προκαλεί καρκινικές βλάβες.

Τέλος, το καθαρό μονομερές είναι δυνατό να προκαλέσει ηπατικές αιμορραγίες, ενώ οι προσμίξεις του – όπως η υδροκινόνη ή η διβουτυλοφθαλεΐνη, οι οποίες περιέχονται ως παράγοντες αναστολής του πολυμερισμού η πρώτη και ως πλαστικοποιητής η δεύτερη – αλλεργικές αντιδράσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αδάμ Α.Κ.: Οδοντιατρικά υλικά, εκδόσεις Γ. Παρισιάνος, Αθήνα **1973**.

Bauer W.: Herstellung und Eigenschaften des Polymethacrylsäuremethylesters und seine Anwendung als organisches Glas in der Zahnheilkunde, Kunststoffe 38: 1, **1948**.

Bauer W.: Die Methacrylära in der Zehnheilkunde Dtsch. zahnärztl. Z.4: 1165, **1949**.

Bikales N.M.: Mechanical Properties of Polymers. ed. Wiley-Intercience, New York, **1971**.

Bilmeyer F.W.: Textbook of Polymer Science Wiley-Interscience, New York, **1971**.

Brauer G.: The present state and future of macromolecules for dental application Polym.-Plast. Technol. Eng. 9: 87-121, **1977.**

Craig R.G.: Restorative dental Materials, the C.V. Mosby Co, sixth edition, St. Luis, **1980.**

Handen H.W., Moffat W.G. and Wulff J.: Structure and Properties of Materials .Vol III. Mechanical Behavior. John Wiley and Sons, Inc., New York, **1964**.

Henkel G.: Chemie, Physik und Technologie zahnärztlicher Kunststoffe. Zahnärztliche Fortbildung Johan Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, **1949**.

Houwink R.: Grundriss der kunststoff-Technologie. Akademische Verlagsgesellschaft Becker und Erler K.G., Leipzig, **1944**.

Καμπούρης Ε. Μ.: Τεχνολογία Πολυμερών, Τόμος Ι. Διεργασίες Πολυμερισμού, Αθήνα **1978.**

Καφούσιας Κ. Ν.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984.**

Lentz R.W.: Organic Chemistry of Synthetic High Polymers. New York. Intescience Publishers, Division of John Wiley and Sons Inc., **1967.**

Mc Cabe J.F. and Wilson H.J.: Polymers in Dentistry. J.Oral Rehabil. 1: 335-351, **1974**.

Moffat W.G., Pearsall G.W. and Wulff J.: Structure and Properties of Materials. Vol. I. Structure. John Wiley and Sons Inc. New York, **1964**.

Newesely H.: Über die Structur den Kunstoffe in der konservierenden Zahnheilkunde Dtsch. zahnärztl. Z. 29: 436-441, **1974**.

Newesely H.: Fortschritte der Polymerchemie. Füllungskunststoffe. Zahhnärztl. Praxis 29: 395-404, **1978**.

O'Brien W.J., Ryge G.: Dental Materials: a Programmed Review of Selected Topics. W.B. Saunders Co. Philadelphia, **1965**.

O'Brien W.J., Ryge G.: An outline of Dental Materials and their selection, W.B. Saunders Co. Philadelphia, **1978**.

Odian G.: Principles of Polymerization. New York Mc Graw-Hill Book Co, **1970.**

Phillips R.W.: Skinners Science of Dental Materials, 7th ed. Philadelphia, W.B. Saunders Co. **1973.**

Πολυζώης Γ. Λ.: Συμβολή στη μελέτη του μοριακού βάρους της εν θερμώ πολυμεριζόμενης ακρυλικής ρητίνης. Διατριβή για Διδακτορία. Αθήνα **1983.**

Powers P.O.: Synthetic Resins and Rubbers. New York, John Wiley and Sons Inc. **1943.**

Schmid E. von: Ins Innere von Kunststoffen, Kunstharzen und Kautschuken, Verlag Birkhausen, Basel **1949**.

Schmidt A.: Vom Kautschuk zur kurzpolymerisation der Kunststoffe. Zahntechnik 25, H.I.,75, **1967**.

Schmidt A.: Kaltpolymerisate ein Bericht über ihre Eigenschaften, einsatzmoglichkeiten und Vorteile. Dent. Lab. 18: 17, **1970**.

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Stille J.K.: Introduction to Polymer Chemistry New York John Wiley and Sons, Inc. **1962.**

Tromsdorf E.: Polymerisatharze in der Zahnheilkunde. Kunststoffe 31: 139, **1941**.

Wolff EM: The effect of Cross-linking agents on acrylic resins. Aust. Den. J. 7: 439, **1967.**

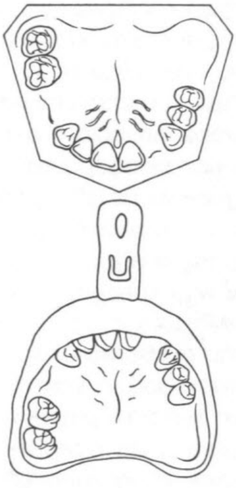
10. Αποτυπωτικά υλικά

Η κατασκευή, με την έμμεση μέθοδο, των διαφόρων προσθετικών εργασιών (χυτών εμφράξεων, στεφανών, γεφυρών, μερικών και ολικών οδοντοστοιχιών κ.λπ.), καθώς και των ορθοδοντικών μηχανημάτων, προϋποθέτει την κατασκευή ενός εκμαγείου, με τη βοήθεια ενός αποτυπώματος. Το αποτύπωμα, το οποίο είναι μια αρνητική αναπαράσταση των ιστών του στόματος, γεμίζεται με γύψο ή με άλλα υλικά κατασκευής εκμαγείων, ώστε να μας δώσει ένα θετικό ομοίωμα της περιοχής που αποτυπώσαμε (Εικ. 10.1.).

Το αποτύπωμα πρέπει να αποδίδει πιστά τους στοματικούς ιστούς, έτσι ώστε στο εκμαγείο που κατασκευάζουμε απ' αυτό, να μην υπάρχουν ανακρίβειες.

Το πρώτο αποτύπωμα στην ιστορία της οδοντιατρικής, αποδίδεται στον Pfaff, ο οποίος χρησιμοποίησε για το σκοπό αυτό κερί (Βερολίνο 1756). Αργότερα, γύρω στο 1840, χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη αποτυπωμάτων γύψος και γουταπέρκα. Το 1857 ο Charles Stent χρησιμοποίησε, στο Λονδίνο, το ομώνυμο υλικό και το 1874, ο οδοντογιατρός S.S White κατασκεύασε στη Φιλαδέλφεια ένα παρόμοιο σύνθετο υλικό. Στα 1924 - 1939, στη Βιέννη, χρησιμοποιήθηκαν από τον γιατρό Poller τα αντιστρεπτά υδροκολλοειδή (Dentocoll).

Το 1933 εμφανίστηκε σαν αποτυπωτικό υλικό η πάστα οξειδίου του ψευδαργύρου και ευγενόλης και από το 1940 τα αλγινικά.



Εικ. 10.1. Εκμαγείο (άνω) και αποτύπωμα (κάτω).

Στις αρχές της δεκαετίας του 1950, εμφανίστηκαν τα ελαστικομερή αποτυπωτικά υλικά. Στην αρχή τα πολυσουλφίδια, στις ΗΠΑ και κατόπιν οι σιλικόνες και οι πολυαιθέρες στη Γερμανία.

Από το 1976 κυκλοφορούν στο εμπόριο σιλικόνες που δεν πολυμερίζονται με συμπύκνωση, όπως αυτές που πρωτοεμφανίστηκαν, αλλά αθροιστικά με κύρια διαφορά από τις πρώτες, την έλλειψη παραπροϊόντος κατά τον πολυμερισμό, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη σταθερότητα διαστάσεων.

10.1. Αποτυπωτικά δισκάρια

Τα διάφορα αποτυπωτικά υλικά, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για την απεικόνιση των στοματικών ιστών, πρέπει να βρίσκονται κατά τη στιγμή της αποτύπωσης σε ρευστή κατάσταση. Γι' αυτό το λόγο, χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί κάποια μήτρα μέσα στην οποία θα τοποθετηθεί το ρευστό ή ημίρρευστο υλικό, για να συγκρατηθεί μέχρις ότου πήξει και αφαιρεθεί από το στόμα. Οι μήτρες αυτές ονομάζονται δισκάρια και ο ρόλος τους είναι πολύ σημαντικός στην πιστότητα του αποτυπώματος.

Τα αποτυπωτικά δισκάρια ή είναι προκατασκευασμένα και προσφέρονται στο εμπόριο σε διάφορα είδη και μεγέθη ή κατασκευάζονται ατομικά για το κάθε στόμα, με βάση το εκμαγείο του αντίστοιχου στόματος.

Τα δισκάρια του εμπορίου είναι συνήθως μεταλλικά, αλλά μπορεί να είναι κατασκευασμένα και από συνθετικό υλικό. Τα ατομικά δισκάρια κατασκευάζονται από εν ψυχρώ πολυμεριζόμενη ακρυλική ρητίνη ή από φωτοπολυμεριζόμενη σύνθετη ρητίνη. Ένα δισκάριο, προκειμένου να μην επηρεάζει την πιστότητα και τη σταθερότητα διαστάσεων του αποτυπωτικού υλικού πρέπει:

- **Να είναι ανένδοτο, ώστε να μη μεταβάλλει τη μορφή και το σχήμα του κατά τους χειρισμούς της αποτύπωσης.**
- **Να μη μεταβάλλει τις διαστάσεις του με την πάροδο του χρόνου**
- **Να επιτρέπει τη στερεή συγκράτηση στα τοιχώματά του, του αποτυπωτικού υλικού.**
- **Να μπορεί να αποστειρωθεί, εφ' όσον πρόκειται να ξαναχρησιμοποιηθεί.**
- **Να ακολουθεί την ανατομικότητα των στοματικών ιστών.**

Τα δισκάρια του εμπορίου, προκειμένου να μη μεταβάλλουν τη μορφή και το σχήμα τους, κατά τη διαδικασία της αποτύπωσης, πρέπει να μην παραμορφώνονται με την άσκηση απλής πίεσης. Καταλληλότερα, για τη λήψη αποτυπωμάτων από τα οποία πρόκειται να κατασκευαστούν εκμαγεία εργασίας, είναι τα μεταλλικά δισκάρια.

Η μεταβολή των διαστάσεων αφορά κυρίως τα ατομικά δισκάρια, που κατασκευάζονται με εν ψυχρώ πολυμεριζόμενη ακρυλική ρητίνη. Επειδή ο πολυμερισμός της ακρυλικής ρητίνης εξακολουθεί και μετά τη σκλήρυνσή της, δεν επιτρέπεται τα ατομικά δισκάρια να κατασκευάζονται αμέσως πριν από την αποτύπωση, αλλά τουλάχιστον 24 ώρες νωρίτερα. Το ίδιο δεν ισχύει για τα ατομικά δισκάρια που κατασκευάζονται με φωτοπολυμεριζόμενες σύνθετες ρητίνες. Τα δισκάρια που κατασκευάζονται μ' αυτό τον τρόπο υπερέχουν, εκτός των άλλων και σε μηχανικές ιδιότητες, έναντι των δισκαρίων που κατασκευάζονται από εν ψυχρώ ακρυλική ρητίνη.

Η συγκράτηση του αποτυπωτικού υλικού στα τοιχώματα του δισκαρίου είναι απαραίτητη, προκειμένου να αποφευχθεί η αποκόλληση του υλικού από το δισκάριο, κατά την αφαίρεση του αποτυπώματος από το στόμα. Η δύναμη που αναπτύσσεται κατά την αφαίρεση του αποτυπώματος από το στόμα, ανέρχεται σε 1 Kg/cm^2 και για το impregum (πολυαιθέρας) σε 12 Kg/cm^2.

Η συγκράτηση εξασφαλίζεται με τρύπες πάνω στο δισκάριο, με υποσκαφές και με συγκολλητική ουσία, η οποία επαλείφεται στα τοιχώματα του δισκαρίου που έρχονται σε επαφή με το αποτυπωτικό υλικό.

10.2. Απαιτήσεις από ένα αποτυπωτικό υλικό

Η επαφή με τους ζωντανούς ιστούς του στόματος και οι απαιτήσεις των κλινικών διαδικασιών υπαγορεύουν ορισμένες προϋποθέ-

σεις, που πρέπει να εκπληρώνουν τα οδοντιατρικά αποτυπωτικά υλικά.

Κανένα αποτυπωτικό υλικό δεν εκπληρώνει όλες αυτές τις προϋποθέσεις, οπότε η επιλογή του κατάλληλου υλικού και της κατάλληλης τεχνικής, που εξυπηρετούν καλύτερα τη συγκεκριμένη κλινική κατάσταση, εναπόκειται στο θεράποντα ιατρό. Οι επιθυμητές ιδιότητες ενός αποτυπωτικού υλικού είναι, σε γενικές γραμμές, οι ακόλουθες:

1. Να έχει ευχάριστη οσμή και γεύση, καθώς και ευχάριστο χρώμα.
2. Να μην είναι τοξικό ή αλλεργιογόνο, ούτε τοπικά ούτε γενικά.
3. Ο χρόνος πήξης του υλικού (ωφέλιμος χρόνος) να μπορεί να αυξομειώνεται, ανάλογα με τις κλινικές απαιτήσεις.
4. Να διαθέτει ικανοποιητική αντοχή και ελαστικότητα, ώστε να αντέχει στην απόσχιση και να μην σπάει όταν αφαιρείται από το στόμα.
5. Να διαθέτει πλαστικότητα κατά το στάδιο της αποτύπωσης και ελαστικότητα κατά το στάδιο της αφαίρεσης του αποτυπώματος, ώστε να μην παραμορφώνεται μόνιμα μετά από τάση.
6. Να διατηρεί για αρκετό χρονικό διάστημα σταθερές τις διαστάσεις του, κάτω από τις συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας που συνήθως επικρατούν στην κλινική και στο εργαστήριο.
7. Να διαθέτει υψηλό βαθμό πιστότητας, ώστε να αποδίδει καλά τις λεπτομέρειες.
8. Να διαθέτει μεγάλη διάρκεια ζωής.
9. Να είναι εύχρηστο.
10. Να μην είναι πολύ ακριβό.
11. Να είναι συμβατό με τα υλικά κατασκευής των εκμαγείων.
12. Να μπορεί να απολυμανθεί, χωρίς αυτό να έχει επίδραση στην ποιότητα της αποτύπωσης.

10.3. Ομάδες αποτυπωτικών υλικών

Η συνηθέστερη κατάταξη των αποτυπωτικών υλικών, είναι αυτή που φαίνεται στον πίνακα 10.1.

Εκτός από το διαχωρισμό αυτό, για ορισμένες κατηγορίες αποτυπωτικών υλικών χρησιμοποιούνται ιδιαίτερες ονομασίες. Έτσι, υλικά στα οποία η επαναφορά στην προηγούμενη κατάσταση επιτυγχάνεται με θέρμανση, ονομάζονται θερμοπλαστικά.

Το υλικό άγαρ-άγαρ χαρακτηρίζεται, με βάση τη χημική του συμπεριφορά, σαν αντιστρεπτό υδροκολλοειδές, ενώ το αλγινικό σαν μη αντιστρεπτό υδροκολλοειδές. Τα πολυσουλφίδια ονομάζονται και θειοκόλλες.

Η σύσταση, επίσης, των ελαστικομερών α-

Πίνακας 10.1. Ομάδες αποτυπωτικών υλικών.

1.	**Μη ελαστικά (Άκαμπτα) - Αντιστρεπτά**
1.1.	Θερμοπλαστικό
1.2.	Γουταπέρκα
1.3.	Κερί
2.	**Μη ελαστικά (Άκαμπτα) - Μη αντιστρεπτά**
2.1.	Γύψος αποτυπωμάτων
2.2.	Φύραμα ZnO - ευγενόλης
2.3.	Συνθετικές ρητίνες
3.	**Ελαστικά - Αντιστρεπτά**
3.1.	Άγαρ - Άγαρ
4.	**Ελαστικά - Μη αντιστρεπτά**
4.1.	Αλγινικό
4.2.	Ελαστικομερή
4.2.1.	Πολυσουλφίδια ή μερκαπτάνες
4.2.2.	Σιλικόνες
4.2.3.	Πολυαιθέρες

ποτυπωτικών υλικών χαρακτηρίζεται συνήθως σαν:

α. Σύσταση στόκου (στοκώδης) (putty)
β. Παχύρρευση σύσταση (heavy)
γ. Κανονική σύσταση (regular)
δ. Λεπτόρρευση σύσταση (light)

10.4. Θερμοπλαστικό

Το υλικό αυτό είναι από τα πιο παλιά αποτυπωτικά υλικά και πρωτοχρησιμοποιήθηκε από τον Charles Stent το 1857.

Τα θερμοπλαστικά συνθετικά υλικά αποτελούνται από τρεις κυρίως ομάδες συστατικών (Πίν. 10.2.).

1. Πλαστικά υλικά
2. Ελαστικά υλικά και μαλακυντές
3. Έκδοχα και χρώματα.

Ιδανικό θερμοπλαστικό θεωρείται εκείνο, το οποίο σε θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από εκείνη του στόματος, αποδίδει το μέγιστο της ρευστότητάς του και στερεοποιείται σε θερμοκρασία όχι κάτω από τους 37°C. Αυτό είναι απαραίτητο, γιατί αν η πήξη γίνεται κάτω από τους 37°C, θα πρέπει το υλικό να ψεκάζεται με νερό, γεγονός το οποίο περικλείει τον κίνδυνο δημιουργίας τάσεων και τον εγκλεισμό τους στη μάζα του υλικού. Οι τάσεις αυτές, αργότερα στο στάδιο της χάλασης, απελευθερώνονται και προκαλούν, όπως και στο κερί, στρέβλωση του αποτυπώματος.

Πίνακας 10.2. Τυπική σύνθεση θερμοπλαστικών συνθετικών αποτυπωτικών υλικών.

Πλαστικά υλικά	**Μάζα %**
Κόμμι	28
Ρητίνη Σανδαράχης	6
Ελαστικά υλικά και μαλακυντές	
Κερί καρναούμπα	4
Στεατικό οξύ	2
Έκδοχα	
Ταλκ	59
Χρώμα	1

Το θερμοπλαστικό όταν τοποθετείται στο στόμα, θα πρέπει να έχει ρευστότητα τουλάχιστον 85%, για να μπορεί να αποτυπώνει εύκολα τις επιφανειακές λεπτομέρειες των ιστών. Τη ρευστότητα αυτή πρέπει να την αποκτά σε θερμοκρασία, που δε θα προκαλεί βλάβη στους ιστούς της στοματικής κοιλότητας και σαν τέτοια θεωρείται κατ' ανώτατο όριο η θερμοκρασία των 45°C.

Τα θερμοπλαστικά υλικά προσφέρονται σε πλάκες, για ολικά αποτυπώματα ή σε ραβδία, για την αποτύπωση μεμονωμένων κολοβωμάτων με τη βοήθεια δακτυλίου χαλκού και τη διαμόρφωση των ορίων των ατομικών δισκαρίων πριν από τη λήψη του τελικού αποτυπώματος για ολικές οδοντοστοιχίες.

Οι πλάκες, πριν από την αποτύπωση, τοποθετούνται σε ζεστό νερό για να μαλακώσουν. Οι θερμοκρασίες πάνω από 70°C πρέπει να αποφεύγονται, γιατί μπορεί να προκαλέσουν διάλυση των διαλυτών συστατικών του υλικού και αλλοίωση των φυσικών του ιδιοτήτων.

Συνήθως, τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται για τη λήψη των πρώτων αποτυπωμάτων για την κατασκευή εκμαγείων, πάνω στα οποία κατασκευάζονται στη συνέχεια ατομικά δισκάρια, για τη λήψη του τελικού αποτυπώματος.

Το υλικό, αφού μαλακώσει, τοποθετείται σε μεταλλικά δισκάρια, για τη λήψη του αποτυπώματος. Τα υλικά σε ραβδία, ζεσταίνονται προσεκτικά πάνω από ανοιχτή φλόγα για να μαλακώσουν και τοποθετούνται μέσα σε δακτύλιους από χαλκό για την αποτύπωση μεμονωμένων κολοβωμάτων.

Το υλικό, κατά την ψύξη του από τους 55°C

στους 23°C, συστέλλεται γραμμικά μεταξύ 1,2% και 3%.
Η μεγάλη σχετικά συστολή του θερμοπλαστικού και η αδυναμία του να αποτυπώσει, χωρίς να παραμορφωθεί ή να σπάσει, περιοχές με εσοχές, καθώς και η έλλειψη ικανότητας καταγραφής επιφανειακών λεπτομερειών, έχει περιορίσει πολύ τη χρήση του στην οδοντιατρική, παρ' όλο που πρόκειται για φτηνό και εύχρηστο υλικό.

10.5. Γουταπέρκα

Η γουταπέρκα, η οποία λαμβάνεται σαν γαλακτώδες υγρό από τα κομμιόδεντρα την Ν.Α. Ασίας, είναι ένα ισομερές του φυσικού καουτσούκ.
Η αποτυπωτική γουταπέρκα, αποτελείται από γουταπέρκα (50-70% σε μάζα), ρητίνες (20-30% σε μάζα), έκδοχα και χρώματα. Προσφέρεται σε μαύρες και καφέ πλάκες, οι οποίες ζεσταίνονται σε νερό θερμοκρασίας 50°-70°C και χρησιμεύουν για τη διαμόρφωση των λειτουργικών ορίων των ατομικών δισκαρίων, κατά την λήψη αποτυπωμάτων ολικών οδοντοστοιχιών.
Η γουταπέρκα δεν πρέπει να αποθηκεύεται στον αέρα και το φώς, γιατί οξειδώνεται εύκολα και γίνεται πορώδης και εύθραυστη.

10.6. Κερί

Το κερί είναι το πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε για αποτυπώματα. Σήμερα η χρήση του είναι πολύ περιορισμένη.
Τα αποτυπωτικά κεριά χρησιμοποιήθηκαν για την αποτύπωση μαλθακών ιστών και για τη λήψη λειτουργικών αποτυπωμάτων για ολικές οδοντοστοιχίες.
Στη σύνθεσή τους περιέχουν κυρίως παραφίνη ή κεροσίνη. Παλαιότερα, είχε χρησιμοποιηθεί πολύ το κερί της μέλισσας.
Κύριο χαρακτηριστικό των κεριών για αποτυπώματα είναι, ότι η ρευστότητά τους φτάνει μέχρι το 100% στη θερμοκρασία των 37°C. Τα κεριά για αποτυπώματα εμφανίζουν μεγάλη αύξηση της ρευστότητάς τους για μικρές διακυμάνσεις θερμοκρασίας, γύρω από αυτήν του στόματος.
Το μεγαλύτερο μειονέκτημά τους είναι, ότι λόγω αυτής της διακύμανσης της ρευστότητας σε μικρές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, είναι πολύ ευαίσθητα και επιρρεπή στη στρέβλωση, μετά την απομάκρυνσή τους από το στόμα.

10.7. Αποτυπωτική γύψος

Η γύψος έχει χρησιμοποιηθεί σαν υλικό αποτύπωσης από τα μέσα του 19ου αιώνα. Σήμερα, η χρήση της είναι περιορισμένη και χρησιμοποιείται κυρίως για τη λήψη ενδοστοματικών καταγραφών.
Η γύψος που χρησιμοποιείται για τη λήψη αποτυπωμάτων είναι κοινή γύψος, δηλαδή γύψος β- ημιένυδρης μορφής, η οποία διαφοροποιείται με την προσθήκη διαφόρων ουσιών, για τη ρύθμιση κυρίως του χρόνου πήξης και της διαστολής πήξης. Σαν επιταχυντές του χρόνου πήξης – για να μην παραμένει η γύψος για μεγάλο χρονικό διάστημα στο στόμα του ασθενούς – χρησιμοποιούνται το θειικό κάλιο, το χλωριούχο κάλιο ή το νιτρικό κάλιο. Η τυπική σύσταση μιας αποτυπωτικής γύψου φαίνεται στον πίνακα 10.3.
Η προσθήκη λευκής και κόκκινης αργίλου, καθώς και διατομικής γής χρησιμεύουν για να σπάει πιο εύκολα η γύψος. Τα σπασμένα κομάτια πρέπει να εμφανίζουν καθαρές επιφάνειες για να επανασυναρμολογούνται.
Ο χρόνος εργασίας της αποτυπωτικής γύψου είναι 3 - 5 λεπτά και η διαστολή 0,06% - 0,15% (από 0,3% περίπου που είναι η

Πίνακας 10.3. Τυπική σύσταση αποτυπωτικής γύψου.

	Μάζα %
Γύψος Παρισίων($2CaSO_4 . H_2O$)	90
Λευκή άργιλος	4.5
Κόκκινη άργιλος	1.5
Διατομική γη	2.5
Θειικό κάλιο	1.5

διαστολή της κοινής γύψου). Η δραστική μείωση της διαστολής είναι απαραίτητη για την ακρίβεια του αποτυπώματος.

Άλλες ουσίες που προστίθενται στην αποτυπωτική γύψο είναι: φυσικές ρητίνες, οι οποίες δίνουν συνοχή στη μάζα του υλικού και βοηθούν στην καλύτερη αποτύπωση, καθώς και άμυλο, το οποίο διευκολύνει τη διαδικασία της αποτύπωσης, γιατί κάνει το υλικό περισσότερο εύπλαστο. Το άμυλο βοηθάει επίσης και στην αφαίρεση του εκμαγείου από το γύψινο αποτύπωμα, επειδή διαλύεται εάν βυθιστεί σε ζεστό νερό.

Στην αποτυπωτική γύψο προστίθενται ακόμη χρωστικές, για να ξεχωρίζει από τις άλλες μορφές γύψου, καθώς και βελτιωτικά της γεύσης.

Για τη λήψη αποτυπώματος, η αποτυπωτική γύψος ανακατεύεται με νερό σε αναλογία 1,5:1. Για ακόμη καλύτερο αποτέλεσμα, όμως, συνιστάται η τήρηση των οδηγιών του κατασκευαστή. Η ποσοτική αναλογία νερού και σκόνης παίζει σπουδαίο ρόλο, σε ότι αφορά τις ιδιότητες της αποτυπωτικής γύψου. Περισσότερο νερό προκαλεί αύξηση του χρόνου πήξης του υλικού και σημαντική ελάττωση της σκληρότητας και της ανθεκτικότητας του αποτυπώματος. Παρατεταμένος χρόνος μίξης της αποτυπωτικής γύψου δεν επηρεάζει τη διαστολή πήξης, όπως συμβαίνει στην κοινή γύψο, γιατί στην αποτυπωτική περιέχονται ουσίες που αναστέλλουν τη διαστολή (θειικό κάλιο, χλωριούχο κάλιο, νιτρικό κάλιο).

Για να αφαιρέσουμε το αποτύπωμα από το στόμα, αφαιρούμε πρώτα το δισκάριο – το οποίο πρέπει να είναι λείο, χωρίς υποσκαφές και τρύπες – και έπειτα αφαιρούμε τη γύψο σε κομμάτια, εφ'όσον πρόκειται για αποτυπώματα οδοντικού φραγμού, τα οποία συναρμολογούμε ξανά μέσα στο ειδικό για γύψινα αποτυπώματα δισκάριο.

Τα γύψινα αποτυπώματα πρέπει, πριν από την κατασκευή των εκμαγείων, να επαλείφονται με κάποιο διαχωριστικό υλικό. Σαν διαχωριστικά υλικά χρησιμοποιούνται διάφορα αλκαλικά διαλύματα κολλωδίου σε αιθέρα, καθώς και διαλύματα αλγινικού και σαπουνιού. Η διαχωριστική ουσία πρέπει να επαλείφεται σε λεπτό στρώμα, ώστε να μην επηρεάζει τις λεπτομέρειες του αποτυπώματος.

Με τα γύψινα αποτυπώματα επιτυγχάνεται πιστή μεταφορά των αποστάσεων και σχετικά καλή απόδοση των λεπτομερειών.

Η έλλειψη, όμως, ελαστικότητας δυσκολεύει τη χρήση της αποτυπωτικής γύψου για περιοχές με εσοχές, καθώς και σε ενόδοντες. Ακόμη, επειδή είναι υδρόφιλο υλικό, προσροφά υγρασία όταν τοποθετηθεί στο στόμα και δημιουργεί ένα δυσάρεστο αίσθημα ξηροστομίας.

Σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα, η αποτυπωτική γύψος αποτελεί το καταλληλότερο υλικό για τη μεταφορά, από το στόμα στο εκμαγείο, των μεμονωμένων τμημάτων μιας γέφυρας, καθώς και για τη λήψη ενδοστοματικών καταγραφών.

10.8. Φύραμα ZnO-Ευγενόλης

Μετά το αποτυπωτικό κερί, τη γύψο και το θερμοπλαστικό, άρχισε, από το 1930, να χρησιμοποιείται στην οδοντιατρική σαν α-

ποτυπωτικό υλικό το φύραμα του οξειδίου του ψευδαργύρου με ευγενόλη. Σήμερα, χρησιμοποιείται για τη λήψη αποτυπωμάτων για ολικές οδοντοστοιχίες, σαν υλικό προσωρινής συγκόλλησης, καθώς και για τη σταθεροποίηση των βασικών πλακών, κατά τις ενδοστοματικές καταγραφές.

Το υλικό αποτελείται κυρίως από σκόνη ZnO και από ευγενόλη, τα οποία φέρονται στο εμπόριο με τη μορφή πάστας μέσα σε σωληνάρια. Στο ένα σωληνάριο περιέχεται η σκόνη του ZnO με ορυκτά λάδια. Στο άλλο σωληνάριο περιέχεται η ευγενόλη με αδρανείς σκόνες, όπως η διατομική γη, ο καολίνης και ο τάλκης. Στο ένα από τα δύο σωληνάρια προστίθενται επιταχυντές της πήξης και πλαστικοποιητικές ουσίες, ενώ στη σύνθεση του υλικού υπάρχει κολοφώνιο, το οποίο δίνει στο υλικό ομοιογένεια και απαλότητα.

Σαν επιταχυντικός παράγοντας πήξης προστίθεται χλωριούχο μαγνήσιο, οξεικός ψευδάργυρος, πρωτοταγείς αλκοόλες, κρυσταλλικό οξύ κ.ά. (Πιν. 10.4.). Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός, ότι ενώ οι επιταχυντικοί παράγοντες επιταχύνουν την αντίδραση, δεν έχουν καμία επίδραση στο χρόνο που χρειάζεται για να καταναλωθεί το ποσοστό της ευγενόλης, που αντιδρά με το οξείδιο του ψευδαργύρου. Οι παράγοντες αυτοί, των οποίων η δράση δεν είναι απόλυτα γνωστή, πιστεύεται ότι αυξάνουν το βαθμό ενυδάτωσης του ZnO, οπότε ελαττώνεται ο χρόνος πήξης του υλικού.

Η ευγενόλη, η οποία αποτελεί το κύριο συστατικό, έχει το μειονέκτημα να προκαλεί εγκαύματα στους ιστούς. Για αυτό, πολλές φορές, αντικαθίσταται με λάδι κανελογαρύφαλου, το οποίο περιέχει ευγενόλη 70-85%. Για την αντιμετώπιση της καυστικής δράσης της ευγενόλης, προστίθεται στο μίγμα μικρή ποσότητα από λάδι ελιάς, που επιπλέον δρά και σαν παράγοντας πλαστικότητας. Την ίδια δράση έχουν και το λάδι του λινόσπορου (λινέλαιο), καθώς και το ορυκτέλαιο.

Το υλικό προσφέρεται σε δύο σωληνάρια, από τα οποία ίσες ποσότητες τοποθετούνται πάνω σε χάρτινα μπλόκ και αναμιγνύονται προς μια ομοιογενή μάζα.

Πίνακας 10.4. Τυπική σύσταση αποτυπωτικού φυράματος οξειδίου του ψευδαργύρου - ευγενόλης.

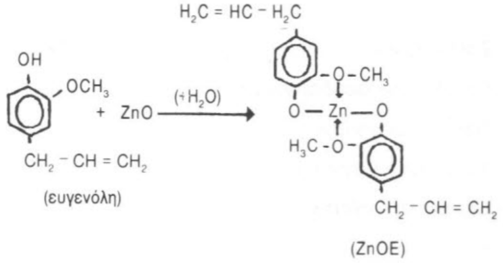
ZnO - πάστα	**Μάζα %**
Οξείδιο του ψευδαργύρου	80
Οξεικός ψευδάργυρος	19
Χλωριούχο μαγνήσιο	1
Ευγενόλη - πάστα	
Ευγενόλη	56
Ελαιόλαδο	16
Αραβικό κόμμι	16
Έλαιο λιναρόσπορου	6
Ορυκτό έλαιο	6

10.8.1. Πήξη - Αντίδραση πήξης

Κατά την ανάμιξη του ZnO με ευγενόλη, γίνεται μια φυσικοχημική αντίδραση, η οποία ονομάζεται χήληση* και παράγεται ένα νέο προϊόν, ο ευγενολικός ψευδάργυ-

* Χήληση, στη χημεία, χαρακτηρίζεται η διαδικασία με την οποία συνδέονται μεταλλικά ιόντα με δακτύλιους σύνθετων οργανικών ενώσεων, οπότε σχηματίζονται τα χηλώδη μόρια. Η χλωροφύλλη και η αιμοσφαιρίνη αποτελούν παράδειγμα χηλωδών ενώσεων, οι οποίες δεσμεύουν ιόντα μαγνησίου και σιδήρου αντίστοιχα.

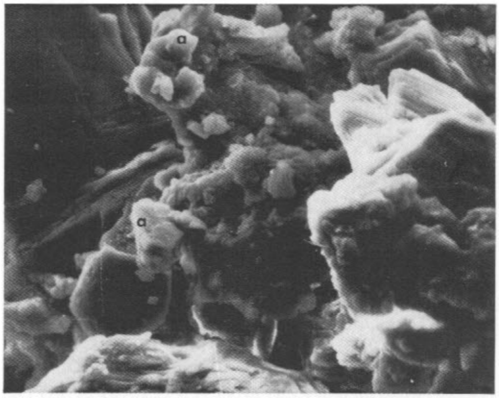
ρος. Συνοπτικά η αντίδραση είναι:



Η αντίδραση γίνεται κυρίως στην επιφάνεια των μορίων του ZnO (Εικ. 10.2.). Το προϊόν της χήλησης δίνει την εικόνα άμορφου gel, το οποίο έχει την τάση να κρυσταλλωθεί, αυξάνοντας την αντοχή της πηγμένης μάζας. Ο σχηματισμός του κρυσταλλικού ευγενολικού ψευδάργυρου είναι ταχύτερος, όταν αντί απλού ZnO χρησιμοποιείται διένυδρος ακετονικός ψευδάργυρος, ο οποίος διαλύεται ευκολότερα από το οξείδιο του ψευδάργυρου, με αποτέλεσμα να παρέχει περισσότερα ιόντα ψευδάργυρου, στο ίδιο χρονικό διάστημα. Το ακετονικό οξύ δρα εντονότερα από το νερό, επειδή αυξάνει την ταχύτητα σχηματισμού ενυδατωμένου οξειδίου του ψευδαργύρου (υδροξείδιο του ψευδάργυρου).

Παρά το γεγονός, ότι η χήληση είναι μάλλον χημική παρά φυσική αντίδραση, η σύνδεση των μορίων του υλικού μετά την πήξη δεν είναι πολύ ισχυρή και το τελικό προϊόν είναι εύθραυστο. Αυτό κάνει πολλούς να πιστεύουν ότι πρόκειται για φυσική μεταβολή και όχι για χημική αντίδραση, αν και το υλικό είναι μη αντιστρεπτό, γεγονός το οποίο συνηγορεί υπέρ της ύπαρξης και χημικής αντίδρασης κατά την πήξη του.

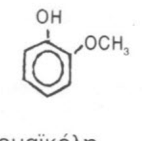
Ο ευγενολικός ψευδάργυρος, ο οποίος παράγεται κατά την ανάμιξη των υλικών, σχηματίζει πλέγμα μέσα στο οποίο κατακρατούνται τα συστατικά που δεν πήραν μέρος στην αντίδραση, με ασθενείς μεσομοριακούς δεσμούς. Σ' αυτό, ίσως, να οφείλεται η ευθραυστότητα του υλικού. Η αντίδραση μεταξύ των δύο κύριων συστατικών δεν είναι καθολική, αλλά μέρος μόνο απ' αυτά αντιδρά, η ποσότητα δε η οποία περισσεύει μένει, όπως έχει αποδειχτεί, αναλλοίωτη για αρκετά χρόνια.



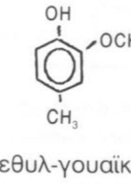
Εικ. 10.2. S.E.M. αποτυπωτικού φυράματος ZnOE. Διακρίνονται κόκκοι ZnO μερικώς διαλυμένοι από την ευγενόλη (α), ενσωματωμένοι στη μήτρα του ευγενολικού ψευδάργυρου, 1000 x.

Για να γίνει παρόμοια αντίδραση, πρέπει η οργανική ουσία, η οποία παίρνει μέρος στην αντίδραση, να διαθέτει στην ορθο-θέση του βενζοϊκού δακτυλίου της μια μεθοξυλική ομάδα, όπως η ευγενόλη.

Τέτοιες χημικές ουσίες είναι η γουαϊκόλη και η μεθυλ-γουαϊκόλη, που μπορεί με τον ίδιο τρόπο να αντιδράσουν με το ZnO.



γουαϊκόλη



μεθυλ-γουαϊκόλη

Η αντίδραση μεταξύ των δύο ουσιών, πιστεύεται ότι αρχίζει με την υδρόλυση του ZnO και το σχηματισμό υδροξειδίου του ψευδαργύρου $Zn(OH)_2$. Το γεγονός αυτό, δείχνει την ανάγκη της ύπαρξης νερού, που είναι το απαραίτητο στοιχείο για την αντίδραση. Εκτός αυτού, πιστεύεται ότι το νερό βοηθά στην ένωση των ατόμων για τον σχηματισμό αλυσίδας. Φύραμα ZnO / Ευγενόλης με 2% νερό πήζει σε 24 ώρες, ενώ αν έχει 5% νερό πήζει μέσα σε 15 min. Εφόσον δε, το νερό υπάρχει και στα τελικά προϊόντα της αντίδρασης, η αντίδραση χαρακτηρίζεται σαν αυτοκαταλυτική.

10.8.2. Χρόνος πήξης

Ο χρόνος πήξης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και κυμαίνεται από 4.5 μέχρι 7 min. Η αναλογία ZnO/Ευγενόλης παίζει ρόλο στο χρόνο πήξης. Έτσι, περισσότερο ZnO και λιγότερη ευγενόλη καθυστερεί την πήξη. Στην περίπτωση αυτή, παίζει ρόλο και το που βρίσκεται ο επιταχυντικός παράγοντας. Αν αυτός είναι στο σωληνάριο με την ευγενόλη, θα συμβεί το αντίθετο.

Ελάττωση του χρόνου πήξης παρατηρείται, όταν η σκόνη του ZnO είναι λεπτόκοκκη. Την ίδια δράση έχει και ο χρόνος μίξης του υλικού. Όσο περισσότερο κρατάει η ανάμιξη, τόσο γρηγορότερη είναι η πήξη.

Αύξηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας μειώνουν το χρόνο πήξης.

Αν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι μεγάλη, τότε θα πρέπει η ανάμιξη να γίνεται σε κρύες πλάκες και με κρύα εργαλεία.

Η προσθήκη νερού ή αλκοόλης κατά τη μίξη, επιταχύνει την πήξη του υλικού. Το νερό δε θα πρέπει να χρησιμοποιείται σαν επιταχυντικός παράγοντας, επειδή περίσσεια νερού έχει ως αποτέλεσμα επιβράδυνση της πήξης.

Ουσίες όπως η γλυκερίνη, η τριαιθυλαμίνη και το λάδι επιβραδύνουν την πήξη του υλικού. Η προσθήκη των παραπάνω ουσιών πρέπει να αποφεύγεται, γιατί επηρεάζει όλες σχεδόν τις ιδιότητες του υλικού. Γι' αυτό, είναι καλύτερα να ακολουθούνται οι οδηγίες του κατασκευαστή.

10.8.3. Ιδιότητες

Η σύσταση και οι ιδιότητες του υλικού, διαφέρουν από σκεύασμα σε σκεύασμα. Η κυριότερη ιδιότητα, η οποία είναι δυνατόν να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τη σωστή αποτύπωση, είναι η ρευστότητά του. Πυκνόρρευστο υλικό μετακινεί τους ιστούς κατά την αποτύπωση, επειδή πρέπει να ασκηθεί μεγάλη πίεση. Αντίθετα, ένα λεπτόρρευστο υλικό αντιγράφει σωστά τους ιστούς με μικρή πίεση. Επειδή ο χρόνος πήξης του υλικού είναι ανάλογος με τη ρευστότητά του, υλικά με μικρή ρευστότητα έχουν μικρό χρόνο πήξης, άρα και μικρό ωφέλιμο χρόνο (χρόνος εργασίας).

Το αποτύπωμα πρέπει να αφαιρείται μετά την ολοκλήρωση της πήξης του υλικού, για να ελαττωθούν έτσι οι πιθανότητες στρέβλωσης και παραμόρφωσης του αποτυπώματος.

Η συστολή του φυράματος ZnO/Ευγενόλης, 30 min μετά την πήξη και τη σκλήρυνσή του, είναι της τάξης του 0,1 έως 3%, ενώ δεν εμφανίζεται καμία περαιτέρω συστολή μετά από 24 ώρες. Άρα, το υλικό μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει σταθερότητα διαστάσεων.

Το φύραμα ZnO/Ευγενόλης μετά την πήξη του είναι αρκετά σκληρό και το αποτύπωμα μπορεί να τοποθετηθεί ξανά στο στόμα για να δοκιμαστεί η εφαρμογή του ή η προσαρμογή των ιστών. Το υλικό δίνει ακριβή αποτυπώματα, τα οποία έχουν μεγάλη σταθερότητα διαστάσεων, ενώ κατά την τοποθέτηση της γύψου στο αποτύπωμα δε χρειά-

ζεται διαχωριστικό. Αρκεί, μετά την πήξη της γύψου, να τοποθετηθεί το αποτύπωμα με το εκμαγείο σε ζεστό νερό θερμοκρασίας 60°C περίπου επί 5 - 10 min, οπότε το υλικό μαλακώνει και το εκμαγείο βγαίνει εύκολα.

Το μειονέκτημα του υλικού είναι, ότι δεν μπορεί να αποτυπώσει εύκολα περιοχές με έντονες εσοχές.

Οι Αμερικανικές, Αυστραλιανές και Βρεττανικές προδιαγραφές (ADA No 16, A.S. No 18, B.S. No 4284) διακρίνουν τα υλικά αυτά σε τύπο I, με πυκνόρρευστη σύσταση και τύπο II με λεπτόρρευστη σύσταση.

10.9. Συνθετικές ρητίνες

Οι συνθετικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται για τη λήψη αποτυπωμάτων, είναι πολυμερή του μεθακρυλικού μεθυλίου (PMMA). Τα αποτυπωτικά υλικά της κατηγορίας αυτής, χρησιμοποιούνται κυρίως για λειτουργικά αποτυπώματα ολικών οδοντοστοιχιών. Αναμιγνύοντας τη σκόνη με το υγρό, το υλικό παίρνει τη μορφή ζύμης, η οποία τοποθετείται σε ατομικό δισκάριο ή στην παλιά οδοντοστοιχία και μπορεί να παραμείνει στο στόμα (όταν χρησιμοποιείται η παλιά οδοντοστοιχία) για αρκετές μέρες.

10.10. Άγαρ - Άγαρ

Το άγαρ-άγαρ είναι το πρώτο ελαστικό αποτυπωτικό υλικό, που χρησιμοποιήθηκε στην οδοντιατρική. Είναι οργανικό, υδρόφιλο, αντιστρεπτό υδροκολλοειδές (πολυσακχαρίτης) (Εικ. 10.3.) και κατατάσσεται μεταξύ των πραγματικών διαλυμάτων (νερό-ζάχαρη) και των εναιωρημάτων και γαλακτωμάτων.

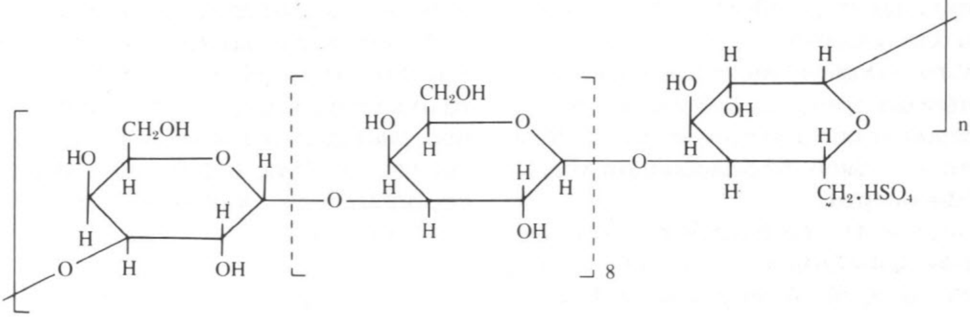
Τα κολλοειδή διαλύματα εμφανίζουν δύο σαφώς διαχωρισμένες φάσεις: την εσπαρμένη φάση και το μέσο διασποράς. Ο όρος υδροκολλοειδές σημαίνει, ότι το μέσο διασποράς είναι το νερό. Ένα παράδειγμα υδροκολλοειδούς, στο στάδιο της ζελατινοποίησης, είναι η γνωστή ζελατίνη, η οποία παρασκευάζεται με την προσθήκη της σκόνης της ζελατίνης σε ζεστό νερό.

Η διάλυση του άγαρ-άγαρ σε νερό δίνει υδροκολλοειδές διάλυμα, το οποίο πήζει στους 38°C περίπου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας στερεής ουσίας, της πηκτής (gel). Στη θερμοκρασία των 100°C περίπου, μεταπίπτει στην ημίρρευστη κατάσταση sol. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η μετάπτωση, από την κατάσταση sol στην κατάσταση gel, λέγεται θερμοκρασία πηκτοματοποίησης και κυμαίνεται γύρω στους 37,8°C. Η διαδικασία είναι αντιστρεπτή, εφ' όσον η ουσία μπορεί να ρευστοποιηθεί ξανά, απλώς και μόνο με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τη θερμοκρασία πηκτοματοποίησης. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται στα μη αντιστρεπτά υδροκολλοειδή (αλγινικό νάτριο), γιατί η μετάπτωση από την ημίρρευστη κατάσταση στη στερεή, οφείλεται σε χημική αντίδραση και όχι σε φυσική μετατροπή.

Τα αντιστρεπτά υδροκολλοειδή έχουν γενικά τη σύνθεση που φαίνεται στον πίνακα 10.5.

Πίνακας 10.5. Τυπική σύνθεση αποτυπωτικών υλικών άγαρ - άγαρ.

	Μάζα %
Νερό	75
Άγαρ - Άγαρ	10
Γλυκερίνη	7
Καολίνης	7
Θειικό κάλιο	0.1



Εικ. 10.3. Συντακτικός τύπος του Άγαρ.

Το άγαρ-άγαρ είναι ένας πολυσακχαρίτης που λαμβάνεται από θαλάσσια φύκια. Σ' αυτόν προστίθεται θυμόλη, για να αποτρέπει τη μεταβολή του σε θρεπτικό υπόστρωμα μικροβίων. Εμπλουτίζεται, επίσης, με διάφορες χημικές ουσίες, όπως ο βόρακας για να αυξηθεί η αντοχή του υλικού και το θειικό κάλιο, για την αντιστάθμιση της επιβράδυνσης που προκαλούν στην πήξη της γύψου ο βόρακας και το ίδιο το άγαρ. Εάν το σκεύασμα του άγαρ δεν περιέχει θειικό κάλιο, το αποτύπωμα πρέπει να τοποθετηθεί, πριν από την κατασκευή του γύψινου εκμαγείου, σε διάλυμα 2% θειικού καλίου, αλλοιώς η επιφάνεια του εκμαγείου θα τρίβεται πολύ εύκολα.

Το άγαρ, όπως όλα τα υδροκολλοειδή, όταν μείνει στον αέρα χάνει νερό και οι διαστάσεις του ελαττώνονται (ρίκνωση), ενώ αν τοποθετηθεί μέσα σε νερό διαστέλλεται γιατί απορροφά νερό (σπάργωση) (Εικ. 10.4.). Για να αποφευχθεί η μεταβολή των διαστάσεων του αποτυπώματος, επιβάλλεται η άμεση κατασκευή του εκμαγείου. Αν αυτό δεν είναι δυνατό, θα πρέπει να κατασκευαστεί το αργότερο σε μια ώρα και στο διάστημα αυτό, το αποτύπωμα θα πρέπει να διατηρείται σε υγροσκοπικό θάλαμο με 100% υγρασία.

Μετά την αρχική πήξη της γύψου, καλό είναι το εκμαγείο και το αποτύπωμα να τοποθετούνται μέσα σε υγροσκοπικό θάλαμο, για να αποφεύγεται η ρίκνωση του αποτυπώματος πριν αφαιρεθεί το εκμαγείο. Μετά την αφαίρεση του αποτυπώματος με άγαρ από το στόμα, η επιφάνεια της πηκτής απεκκρίνει υγρό, το οποίο περιέχει



Εικ. 10.4. Γραμμική συστολή ενός υδροκολλοειδούς στον αέρα, με σχετική υγρασία 31 - 42 % και η διαστολή του στο νερό (Skinner).

τα διαλυμένα άλατα του υλικού. Το φαινόμενο ονομάζεται συναίρεση και έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των διαστάσεων του αποτυπώματος.

Για την αποφυγή της συναίρεσης, το αποτύπωμα πρέπει να βυθιστεί σε ισότονο διάλυμα, το οποίο να περιέχει άλατα ίδια με αυτά του υλικού. Το διάλυμα αυτό λέγεται στερεοποιητικό.

Το φαινόμενο της συναίρεσης είναι ανεξάρτητο από εκείνο της ρίκνωσης και της σπάργωσης, επειδή εκδηλώνεται σε ατμόσφαιρα κορεσμένη υδρατμών.

Το άγαρ είναι ελαστικό υλικό και μπορεί να αποτυπώσει περιοχές με έντονες εσοχές, ενώ παράλληλα έχει αρκετά καλή ικανότητα αντιγραφής λεπτομερειών.

Τα αντιστρεπτά υδροκολλοειδή κυκλοφορούν στο εμπόριο σε δύο μορφές: τη λεπτόρρευστη, η οποία προσφέρεται σε πλαστικά σακκουλάκια σε ράβδους ή σε φύσιγγες, οπότε χρησιμοποιείται με τις ειδικές για το σκοπό αυτό σύριγγες και την παχύρρευστη, η οποία προσφέρεται σε σωληνάρια και τοποθετείται μέσα στα αποτυπωτικά δισκάρια.

Για τη χρησιμοποίηση του υλικού, χρειάζεται ειδική συσκευή με τρία ξεχωριστά υδατόλουτρα και με ρυθμιζόμενη θερμοκρασία. Το πρώτο λουτρό έχει θερμοκρασία 100°C και χρησιμεύει για τη ρευστοποίηση του υλικού. Το δεύτερο έχει θερμοκρασία 62° - 69°C και προορίζεται για τη διατήρηση του υλικού σε ημιστερεή κατάσταση και το τρίτο έχει θερμοκρασία 46°C και χρησιμοποιείται για την παραμονή του υλικού πριν από την αποτύπωση.

Για την αποτύπωση τοποθετείται, αρχικά, στα σπουδαιότερα σημεία (π.χ. παρασκευασμένα δόντια), λεπτόρρευστο υλικό με τη σύριγγα και στη συνέχεια τοποθετείται στο στόμα το ειδικό δισκάριο με το παχύρρευστο υλικό. Με νερό 16° - 21°C, το οποίο μεταφέρεται μέσω των σωληναρίων ψύξης, που έχουν τα ειδικά αποτυπωτικά δισκάρια, το αποτύπωμα ψύχεται ως τους 40°C, οπότε επανέρχεται στην ελαστική του κατάσταση (gel). Κατά την ψύξη αυτή, τα υλικά συρρικνώνονται κατά 0,05% περίπου, ενώ κατά την ψύξη από τη θερμοκρασία του στόματος στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος συρρικνώνονται κατά 0,15% περίπου.

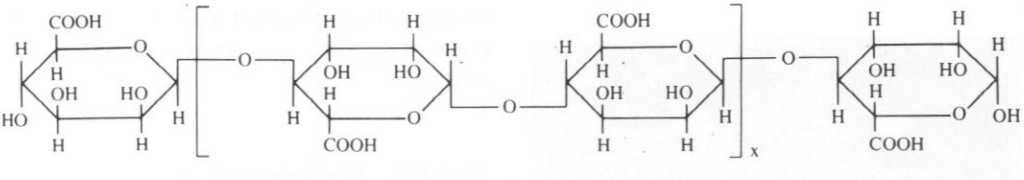
10.11. Αλγινικό υδροκολλοειδές

Το αλγινικό αποτυπωτικό υλικό, το οποίο άρχισε να χρησιμοποιείται στην οδοντιατρική τη δεκαετία του 1930, σε αντικατάσταση του άγαρ, είναι σήμερα το περισσότερο χρησιμοποιούμενο αποτυπωτικό υλικό, κυρίως γιατί είναι εύκολο στη χρήση του, δε χρειάζεται ειδικό εξοπλισμό, έχει χαμηλό κόστος και τα αποτυπώματα τα οποία παίρνονται με αυτό είναι ικανοποιητικά.

Το αλγινικό αποτυπωτικό υλικό είναι κολλοειδές υδατικό διάλυμα του αλγινικού οξέος με άλατα νατρίου, καλίου ή αμμωνίου. Το αλγινικό οξύ προέρχεται από θαλάσσια φυτά, είναι πολυμερές άνυδρο β-D-μανουρικό οξύ και τα μόριά του σχηματίζουν αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους (Εικ. 10.5.). Η μετατροπή του αλγινικού οξέος σε άλας αλγινικού νατρίου ή καλίου, επιτυγχάνεται με την προσκόλληση του κατιόντος σε μια καρβοξυλομάδα.

10.11.1. Σύνθεση

Το αλγινικό αποτελείται από σκόνη (Πιν. 10.6.) που περιέχει άλατα του αλγινικού νατρίου ή καλίου, θειικό ασβέστιο, φωσφο-



Εικ. 10.5. Ο συντακτικός τύπος του αλγινικού οξέος.

Πίνακας 10.6. Τυπική σύνθεση αλγινικού αποτυπωτικού υλικού.

	Μάζα %
Αλγινικό νάτριο	14
Θειικό ασβέστιο ($CaSO_4$)	10
Φωσφορικό νάτριο (Na_3PO_4)	1
Διατομική γη	75

ρικό νάτριο, διατομική γή, θειικό ψευδάργυρο, φθοριούχα, πυριτικά και βορικά άλατα. Σε πολλά σκευάσματα, τα πυριτικά άλατα έχουν μορφή ινών και περιέχουν μόλυβδο σε ποσοστό μέχρι 20%. Η προσθήκη αυτή του μολύβδου, έχει σκοπό την αύξηση της αντοχής του κολλοειδούς gel.

Ο μόλυβδος, ο οποίος περιέχεται στα αλγινικά, είναι δυνατόν να δημιουργήσει προβλήματα στον οδοντίατρο, γι' αυτό τελευταία έχει επικρατήσει η άποψη, να κατασκευάζονται αλγινικά χωρίς μόλυβδο.

Τα άλατα του αλγινικού οξέος διαλύονται εύκολα στο νερό, δημιουργώντας ρευστή μάζα (sol), η οποία αν ενωθεί με άλατα ασβεστίου σχηματίζει αδιάλυτο στο νερό άλας (gel), σύμφωνα με την αντίδραση:

νερό + αλγινικό Na ή K + $CaSO_4$ $\longrightarrow$
Na^+ ή K^+ $-SO_4$ + αλγινικό Ca + νερό

Η μετάπτωση της μορφής sol σε gel, οφείλεται σε χημική αντίδραση και όχι στη μεταβολή της θερμοκρασίας, γι' αυτό και το υλικό ανήκει στα μη αντιστρεπτά υλικά.

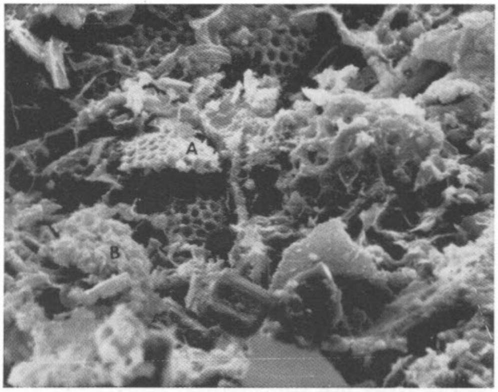
Το φωσφορικό νάτριο έχει σαν σκοπό, τον έλεγχο της αντίδρασης μεταξύ του αλγινικού άλατος και του $CaSO_4$. Έτσι, μετά την ανάμιξη της σκόνης με το νερό, τα ιόντα του φωσφορικού νατρίου δεσμεύουν το Ca^{2+} του $CaSO_4$, που δύσκολα διαλύεται και σχηματίζουν αδιάλυτα φωσφορικά άλατα (Ca_3PO_4) σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2Na_3PO_4 + 3CaSO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2SO_4$$

Όταν το Na_3PO_4 καταναλωθεί, τότε αρχίζει η αντίδραση του $CaSO_4$ με το αλγινικό άλας, για το σχηματισμό του αδιάλυτου αλγινικού ασβεστίου. Με την προσθήκη νερού στη σκόνη του αλγινικού, το $CaSO_4$ διαλύεται και ιόντα του ασβεστίου (Ca^{++}) αντικαθιστούν δύο ιόντα του νατρίου, σε ισάριθμα μόρια, με αποτέλεσμα τη δημιουργία σταυροειδούς σύνδεσης, οπότε σχηματίζεται ένα σταυροειδές συνδεδεμένο πολυμερές, το οποίο αποτελεί και τη βασική δομή του gel.

Μετά την πήξη του, η δομή του υλικού έχει μορφή τριχών βούρτσας ή θάμνων, που είναι ένα πλέγμα ινών αλγινικού ασβεστίου, μεταξύ δε αυτού του πλέγματος περιέχεται διάλυμα αλγινικού νατρίου, πολύ νερό, έκδοχα και παραπροϊόντα της αντίδρασης (Εικ. 10.6.).

Οι δεσμοί μεταξύ των ινών του αλγινικού είναι πρωτεύοντες και η συστολή ή η συναίρεση οφείλονται στο νερό, το οποίο βρίσκεται παγιδευμένο μέσα στις ίνες.



Εικ. 10.6. S.E.M. πηγμένου αλγινικού, Α. Διατομική γη. Β. Ίνες αλγινικού ασβεστίου, 1000 x.

Οι ενώσεις του ασβεστίου με θείο είναι προτιμότερες, γιατί είναι λιγότερο διαλυτές στο νερό από τις χλωριούχες, με αποτέλεσμα να δίνουν μεν λιγότερα ιόντα ασβεστίου, αλλά να πλεονεκτούν λόγω της δημιουργίας σταυροειδώς συνδεδεμένων πολυμερών.

Η αντίδραση των ιόντων του ασβεστίου με το φωσφορικό νάτριο προηγείται και σχηματίζεται φωσφορικό ασβέστιο, γιατί αυτό είναι περισσότερο αδιάλυτο σε σχέση με το αλγινικό ασβέστιο.

Η συγκέντρωση της ποσότητας του Na_3PO_4, είναι αυτή που καθορίζει το χρόνο πήξης του υλικού. Ανάλογα με τη συγκέντρωση του Na_3PO_4, υπάρχουν αλγινικά κανονικής, γρήγορης και αργής πήξης.

Η διατομική γη προστίθεται ως έκδοχο, για να δώσει στο υλικό πυκνότητα και ευκαμπτότητα στο τελικό αποτύπωμα. Ανάλογα με την ποσότητά της, υπάρχουν μαλακά και σκληρά αλγινικά.

Τα βορικά, πυριτικά και φθοριούχα άλατα αυξάνουν την αντοχή και την ελαστικότητα του gel. Στη σκόνη περιέχεται και θειικό κάλιο, για να εξουδετερώσει την αντιπηκτική επίδραση του αλγινικού πάνω στη γύψο.

10.11.2. Χρόνος πήξης

Για να χρησιμοποιηθεί το αλγινικό σαν αποτυπωτικό υλικό, πρέπει να αναμιχθεί με νερό. Η ανάμιξη της σκόνης με το νερό, γίνεται μέσα σε ελαστικά κύπελλα με τη βοήθεια μεταλλικής σπάθης.

Ο χρόνος μίξης είναι 45 sec γι' αυτά που πήζουν γρήγορα και ένα λεπτό για τα άλλα. Μικρότερος ή μεγαλύτερος χρόνος μίξης, έχει επίδραση στην αντοχή και την ελαστικότητα του πηγμένου υλικού.

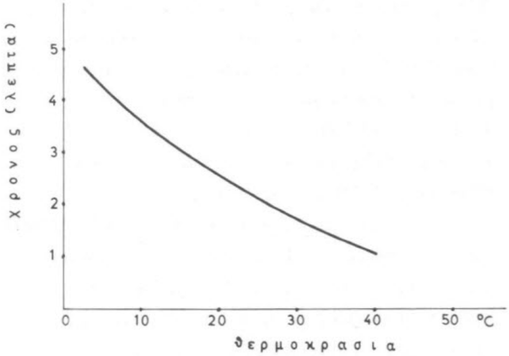
Προσοχή χρειάζεται, ώστε το ελαστικό κύπελλο να είναι τελείως στεγνό, για να μην αλλάξουν οι αναλογίες σκόνης - νερού και τελείως καθαρό, χωρίς υπολείμματα κυρίως γύψου, επειδή η γύψος είναι δυνατό να επιταχύνει την αντίδραση πήξης του υλικού.

Μετά την ανάμιξη νερού-σκόνης υπάρχει ένας χρόνος 30 - 75 sec για τα ταχύπηκτα και 2 - 3 min για τα άλλα αλγινικά, μέσα στον οποίο πρέπει να γίνουν οι χειρισμοί της τοποθέτησης του υλικού στο δισκάριο και στη συνέχεια στο στόμα του ασθενούς (ωφέλιμος χρόνος ή χρόνος εργασίας).

Μετά από το χρόνο αυτό αρχίζει η πήξη του υλικού, η οποία στα ταχύπηκτα είναι 1 - 2 λεπτά, ενώ στα κανονικά και τα βραδύπηκτα είναι από 3 - 5 λεπτά. Από τη στιγμή που το υλικό αρχίζει να πήζει, γίνεται μια φανερή μεταβολή στη σύστασή του, η οποία οφείλεται στη μετάπτωση της κολλώδους σύστασης στην ελαστική. Από το σημείο αυτό και μετά, πρέπει το υλικό να παραμείνει στο στόμα 2 - 3 λεπτά, για να αποκτήσει το μέγιστο της ανθεκτικότητάς του. Έχει βρεθεί, ότι η αντίσταση στην απόσχιση και η

αντοχή στη μόνιμη παραμόρφωση αυξάνουν πολύ μέσα σ' αυτό το χρονικό διάστημα.

Επειδή η αντίδραση πήξης είναι χημική αντίδραση, είναι δυνατόν η ταχύτητά της να επηρεαστεί από τις μεταβολές της θερμοκρασίας. Όπως έχει βρεθεί, μεταβολή της θερμοκρασίας κατά 10°C πάνω από την ιδανική, που είναι 18 - 25°C, μειώνει στο μισό το χρόνο πήξης του υλικού (Εικ. 10.7.). Τέλος, οι παρεκκλίσεις από την αναλογία νερού-σκόνης, όπως δίνεται από τον κατασκευαστή, επηρεάζουν το χρόνο πήξης και φυσικά και τις ιδιότητες του αλγινικού. Αλλαγή του χρόνου πήξης, πρέπει να γίνεται κυρίως με μεταβολή της θερμοκρασίας του νερού και όχι με μεταβολή της αναλογίας νερού-σκόνης.



Εικ. 10.7. Επίδραση της θερμοκρασίας του νερού, στο χρόνο πήξης ενός αλγινικού αποτυπωτικού υλικού.(Skinner).

10.11.3. Ιδιότητες

Τα αποτυπώματα από αλγινικό έχουν καλή ελαστικότητα και ευκαμψία, αλλά υπολείπονται εκείνων του άγαρ. Η αντοχή στη θλίψη είναι καλή, ενώ στον εφελκυσμό όχι. Έτσι, όταν αποτυπώνονται περιοχές με έντονες εσοχές το υλικό σκίζεται. Η απόσχιση εξαρτάται από την ένταση της δύναμης και το χρόνο που διαρκεί. Η γρήγορη αφαίρεση του αποτυπώματος από το στόμα, βοηθάει στην ελάττωση της απόσχισης.

Η μόνιμη παραμόρφωση εξαρτάται και αυτή από το χρόνο άσκησης της δύναμης και το μέγεθος των εσοχών της περιοχής που αποτυπώνεται, καθώς και από το πάχος του υλικού.

Οι ιδιότητες αυτές, καθώς και η σωστή αναπαραγωγή των επιφανειών που αποτυπώνονται, εξαρτώνται από την αναλογία σκόνης-υγρού, τη σωστή μίξη και το χρόνο που αυτή διαρκεί.

Ένας άλλος παράγοντας, ο οποίος μπορεί να επηρεάσει όλες τις ιδιότητες του αλγινικού, καθώς και το χρόνο πήξης, είναι αυτός που οφείλεται στην καθίζηση των βαρέων συστατικών, κυρίως του $CaSO_4$, στο κάτω μέρος του δοχείου στο οποίο αποθηκεύεται το υλικό. Γι' αυτό θα πρέπει, πριν από κάθε χρήση, να αναταράσσεται το δοχείο, ώστε να υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή των συστατικών του υλικού μέσα στη σκόνη.

Κατά την αντίδραση πήξης του υλικού, στο τελικό προϊόν υπάρχει νερό. Το νερό αυτό εύκολα εξατμίζεται, όταν το αποτύπωμα παραμείνει εκτεθειμένο στον αέρα, με αποτέλεσμα να εκδηλώνεται συστολή (ρίκνωση). Η συστολή αυτή μπορεί να είναι τόσο μεγάλη μέσα σε μικρό χρονικό διάστημα, που να δημιουργήσει την ανάγκη επανάληψης της αποτύπωσης.

Η τοποθέτηση του αποτυπώματος σε περιβάλλον με 100% υγρασία, μπορεί να αναστείλει για λίγο τη συστολή. Επειδή, όμως, αυτό δεν ισχύει για όλα τα σκευάσματα, πρέπει το αποτύπωμα να γεμίζεται αμέσως με γύψο.

Η τοποθέτηση του αποτυπώματος μέσα σε νερό δε βοηθάει και έχει το αντίθετο απο-

τέλεσμα, γιατί το αλγινικό είναι υδρόφιλο, με αποτέλεσμα να προσροφά νερό και να αυξάνονται οι διαστάσεις του (σπάργωση).
Πριν από την κατασκευή του εκμαγείου, είναι απαραίτητο το καλό ξέπλυμα του αποτυπώματος κάτω από κρύο νερό, για να καθαριστεί από αίμα ή βλέννες και σάλιο, τα οποία εμποδίζουν την πήξη της γύψου. Αν το αποτύπωμα, που έχει καθαριστεί μ' αυτό τον τρόπο, μείνει για λίγη ώρα στον αέρα, θα πρέπει να τοποθετηθεί πάλι κάτω από το νερό, για να φύγουν από την επιφάνειά του τα προϊόντα της συναίρεσης, δεδομένου ότι και αυτά αναστέλλουν την πήξη της γύψου. Μετά το πλύσιμο κάτω από το νερό, το αποτύπωμα στεγνώνεται, χωρίς να αποξηρανθεί και γεμίζεται με γύψο.
Το pH του αλγινικού είναι ένας παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την ποιότητα των εκμαγείων. Έχει βρεθεί, ότι το pH της γύψου είναι 5 - 7, ενώ του αλγινικού είναι αλκαλικό. Η διαφορά αυτή έχει επίπτωση στην ποιότητα, κυρίως της επιφάνειας, των εκμαγείων.
Τα παλαιότερα υλικά έδιναν εκμαγεία εύθραυστα, λόγω της ανασταλτικής επίδρασης του υλικού στην πήξη της γύψου. Για να αντιμετωπιστεί αυτό, έπρεπε τα αποτυπώματα (όπως και στο άγαρ-άγαρ) να τοποθετούνται σε διάλυμα 2% επιταχυντών της πήξης της γύψου, όπως π.χ. το θειικό κάλιο.
Τα σύγχρονα υλικά δε χρειάζονται τέτοια διαδικασία, αρκεί το αποτύπωμα να ξεπλυθεί καλά με νερό, για να απομακρυνθεί το σάλιο και στη συνέχεια να στεγνώνεται (όχι όμως, όπως και παραπάνω αναφέρεται, εντελώς).
Τα γύψινα εκμαγεία δεν πρέπει να μένουν πάνω από μια ώρα στο αποτύπωμα, γιατί αλλοιώς το αποτύπωμα χάνει την υγρασία του και προσροφά υγρασία από τη γύψο του εκμαγείου. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα, από τη μια μεριά να προκληθεί σημαντική βλάβη στην επιφάνεια του εκμαγείου και από την άλλη να γίνει δύσκολη η αφαίρεση του εκμαγείου με κίνδυνο να σπάσει, επειδή το αλγινικό χάνει την ελαστικότητά του, γίνεται σκληρό και συρρικνώνεται. Εάν η αφαίρεση του εκμαγείου γίνει αργότερα, το σύνολο αποτύπωμα - εκμαγείο πρέπει να φυλάγεται σε ατμοσφαιρα υψηλής σχετικά υγρασίας ή να περιτυλίγεται με βρεγμένα πανιά.

10.12. Ελαστικομερή αποτυπωτικά υλικά

Ελαστικό χαρακτηρίζεται ένα υλικό, το οποίο αλλάζει σχήμα όταν ασκηθεί πάνω του κάποια δύναμη, ενώ ξαναπαίρνει το αρχικό του σχήμα, μετά την αφαίρεση της δύναμης που ασκήθηκε. Αντίθετα, ένα υλικό λέγεται πλαστικό όταν διατηρεί το σχήμα που απέκτησε, σαν συνέπεια της ασκούμενης δύναμης και μετά την αφαίρεση της δύναμης.
Στην οδοντιατρική χρησιμοποιούνται, για τη λήψη των αποτυπωμάτων, υλικά με ελαστικές ιδιότητες, τα οποία ονομάζονται ελαστικομερή αποτυπωτικά υλικά. Τα υλικά αυτά διαθέτουν, σε σύγκριση με άλλα αποτυπωτικά υλικά, καλύτερες ελαστικές ιδιότητες, πιστότερη αποτύπωση των οδοντικών ιστών, μεγαλύτερη σταθερότητα διαστάσεων, ενώ το αποτύπωμα μπορεί να διατηρηθεί, χωρίς μεταβολή των διαστάσεών του, αρκετές ώρες μέχρι και ημέρες (για ορισμένα τουλάχιστον απ' αυτά), πριν από την κατασκευή του εκμαγείου. Τα υλικά αυτά προέρχονται από τον πολυμερισμό διαφόρων ουσιών και έχουν σαν κοινό χαρακτηριστικό, το ότι είναι ελαστικά πολυμερή με μεγάλο μοριακό βάρος.
Τα ελαστικομερή «πήζουν» με πολυμερισμό, που είναι άλλοτε πολυμερισμός συμπύκνωσης και άλλοτε αθροιστικός (προσθήκης).

Ανεξάρτητα από τον τρόπο πολυμερισμού, διακρίνουμε σ' όλα τα ελαστικομερή, δύο στάδια «πήξης». Το αρχικό, κατά το οποίο το υλικό βρίσκεται σε ρευστή κατάσταση και γίνεται σιγά-σιγά περισσότερο πηχτό (μεγάλο ιξώδες) και το δεύτερο στάδιο, που είναι και το στάδιο πήξης του υλικού, το οποίο τελειώνει με το τέλος του πολυμερισμού.

Κατά το αρχικό στάδιο, που αποτελεί και το στάδιο του ωφέλιμου χρόνου – 2 έως 3 λεπτά για τα ελαστικομερή – γίνονται οι απαραίτητοι για τη λήψη του αποτυπώματος χειρισμοί.

Όταν το υλικό περάσει στο δεύτερο στάδιο, που διαρκεί 6 έως 8 min – η θερμοκρασία και η υγρασία επιταχύνουν την πήξη του υλικού – το αποτύπωμα πρέπει να παραμένει σταθερό στη θέση του, επειδή σ' αυτό το στάδιο το υλικό μεταπίπτει από την πλαστική στην ελαστική κατάσταση και ο κάθε χειρισμός μπορεί να προκαλέσει εγκλεισμό εσωτερικών τάσεων στη μάζα του υλικού, οι οποίες θα απελευθερωθούν μετά την αφαίρεση του αποτυπώματος από το στόμα, προκαλώντας στρέβλωση.

Για τη λήψη οδοντιατρικών αποτυπωμάτων χρησιμοποιούνται τρεις κυρίως τύποι ελαστικομερών αποτυπωτικών υλικών:

- **Τα πολυσουλφίδια ή ελαστικομερή της μερκαπτάνης**
- **Οι σιλικόνες**
- **Οι πολυαιθέρες**

Τα ελαστικομερή αποτυπωτικά υλικά προσφέρονται σε τρεις πυκνότητες: λεπτόρρευστη (light), κανονική (regular) και πυκνόρρευστη (heavy). Οι σιλικόνες προσφέρονται επιπλέον και με σύσταση στόκου (putty).

Η λεπτόρρευστη, η κανονική και η πυκνόρρευστη σύσταση προσφέρονται συνήθως σε σωληνάρια ή σε φύσιγγες, σαν βάση και καταλύτης.

Η χρησιμοποίηση των υλικών γίνεται μετά τη μίξη τους πάνω σε χάρτινα μπλόκ ή αυτόματα κατά την έξοδό τους από τις φύσιγγες και την τοποθέτηση στο ατομικό δισκάριο ή το στόμα. Η μορφή του στόκου πλάθεται πρώτα με τα δάχτυλα και στη συνέχεια τοποθετείται στο δισκάριο.

Οι αναλογίες, για όλα τα είδη των υλικών, καθορίζονται με ακρίβεια από τον κατασκευαστή και επιδέχονται μικρές αυξομειώσεις της ποσότητας του καταλύτη – ανάλογα με την ταχύτητα που επιθυμούμε να πήξει το υλικό – εκτός από τα υλικά που προσφέρονται σε φύσιγγες και στα οποία η μίξη γίνεται αυτόματα, με την έξοδο του υλικού από τα ακροφύσια των φυσίγγων.

Η αποτύπωση με τα ελαστικομερή αποτυπωτικά υλικά μπορεί να γίνει με τη μέθοδο:

- **της διπλής συμπληρωματικής αποτύπωσης.**
- **της μονής αποτύπωσης, με δύο υλικά διαφορετικής σύστασης.**
- **της μονής αποτύπωσης με τη χρησιμοποίηση υλικού μιας σύστασης, πυκνόρρευστης ή κανονικής.**

Στην πρώτη μέθοδο, χρησιμοποιείται υλικό σύστασης στόκου, για τη λήψη ενός πρώτου αποτυπώματος. Στη συνέχεια, μετά τη σκλήρυνση του υλικού και την αφαίρεση του αποτυπώματος από το στόμα, δημιουργείται χώρος για την τοποθέτηση λεπτόρρευστου υλικού (αφαίρεση μεσοδοντίων διαφραγμάτων, δημιουργία αυλάκων διαφυγής, κ.λπ.). Κατόπιν, με μια σύριγγα, τοποθετείται λεπτόρρευστο υλικό στα παρασκευασμένα δόντια και, στη συνέχεια, επανατοποθετείται στο στόμα το δισκάριο με το πρώτο αποτύπωμα, αφού πρώτα συμπληρωθεί και αυτό με λεπτόρρευστο υλικό.

Στη δεύτερη μέθοδο, το λεπτόρρευστο υλικό τοποθετείται με μια σύριγγα στα παρασκευασμένα δόντια, ενώ το πυκνόρρευστο τοποθετείται σε ένα ατομικό δισκάριο.

Στη συνέχεια, το δισκάριο τοποθετείται στο στόμα, όσο και τα δύο υλικά βρίσκονται ακόμη σε ρευστή κατάσταση. Τα υλικά, και στις δύο τεχνικές, ενώνονται μεταξύ τους με δεσμό.

Ορισμένες από τις ιδιότητες των ελαστικομερών αποτυπωτικών υλικών, όπως η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την πήξη, η γλοιότητα, ο ωφέλιμος χρόνος, ο χρόνος πήξης και η μεταβολή των διαστάσεων, παίζουν σημαντικό ρόλο στην επιτυχία του αποτυπώματος. Στον πίνακα 10.7. αναγράφονται οι τιμές των ιδιοτήτων αυτών.

Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την πήξη, όπως φαίνεται στον πίνακα 10.7. είναι μικρή και χωρίς κλινική σημασία.

Η γλοιότητα έχει μετρηθεί 45 sec μετά τη μίξη και αυξάνει, όπως φαίνεται στον πίνακα, για τον ίδιο τύπο υλικού, από τη λεπτόρρευστη προς την πυκνόρρευστη σύσταση.

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στο σωστό χρόνο μίξης και στη χρονική στιγμή, κατά την οποία τοποθετείται το αποτυπωτικό υλικό στο στόμα. Για παράδειγμα, ένα πολυσουλφίδιο λεπτόρρευστης σύστασης, που τοποθετείται στο στόμα, θα έχει μετά από 5.5 λεπτά την ίδια γλοιότητα, που θα έχει ένα πολυσουλφίδιο κανονικής σύστασης μετά από 3 λεπτά. Το ίδιο και ένα πολυσουλφίδιο κανονικής σύστασης, θα έχει σε 4 λεπτά την ίδια γλοιότητα, με αυτή που θα έχει ένα πολυσουλφίδιο παχύρρευστης σύστασης στα 2 λεπτά.

Ο ωφέλιμος χρόνος, ο χρόνος δηλαδή που έχουμε στη διάθεσή μας από την έναρξη της μίξης μέχρι και την τοποθέτηση του υλικού στο στόμα, είναι μεγαλύτερος για τα πολυσουλφίδια και ακολουθούν οι σιλικόνες και οι πολυαιθέρες (Πίν. 10.7.).

Ο ωφέλιμος χρόνος και ο χρόνος πήξης

Πίνακας 10.7. Βασικές ιδιότητες ελαστικομερών αποτυπωτικών υλικών *

Υλικό	Πυκνότητα	Αύξηση θερμ. (°C)	Γλοιότητα 45sec. μετά τη μίξη (cp)	Ωφέλιμος χρόνος (min)	Χρόνος πήξης (min)	Αλλαγή διαστάσεων στις 24h(%)
Πολυσουλφίδια PbO_2 (καταλύτης)						
	λεπτόρρευστη	3.4	60.000	6-7	10-14	-0.13
	κανονική		110.000	4-5	10.0	-0.25
	παχύρρευστη		450.000	2.5-5	8.0	-0.22
Σιλικόνες συμπύκνωσης						
	λεπτόρρευστη			2-5	6-8	-0.52
	κανονική			3-5	6-10	-0.58
	παχύρρευστη			3-5	6-10	-0.58
		1.1	80.000			
Σιλικόνες Αθροιστικού τύπου						
	λεπτόρρευστη			4-4.5	9.0	-0.05
	κανονική		150.000	5-8.5	10-13	-0.05
	παχύρρευστη			5-7	12.5-14	-0.06
Πολυαιθέρες						
	κανονική	4.2	130.000	2-3	5-7	-0.10
	με αραιωτή			3.5-4	7-9	-0.07

* K. Eichner. Zahnarztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, 1981.

των ελαστικομερών αποτυπωτικών υλικών, μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας, γι' αυτό σε ζεστές και υγρές μέρες οι παράγοντες αυτοί πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη.

Η αλλαγή των διαστάσεων έχει καταγραφεί στον πίνακα 10.7., για χρονικό διάστημα από 2 λεπτά, μετά την απομάκρυνση από το στόμα έως 24 ώρες αργότερα. Όπως φαίνεται στον πίνακα, οι σιλικόνες συμπύκνωσης παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αλλαγή διαστάσεων (γύρω στο 0,6 %).

Η συστολή αυτή είναι αποτέλεσμα της εξάτμισης του παραπροϊόντος, που δημιουργείται κατά τον πολυμερισμό αυτών των υλικών.

Οι σιλικόνες αθροιστικού τύπου παρουσιάζουν τη μικρότερη συστολή (γύρω στο 0.05%) ακολουθούμενες από τους πολυαιθέρες (γύρω στο 0.1%) και τα πολυσουλφίδια με καταλύτη PbO_2 (γύρω στο 0.2%).

10.12.1. Πολυσουλφίδια ή ελαστικομερή της μερκαπτάνης

Οι μερκαπτάνες είναι τα πρώτα ελαστικά πολυμερή αποτυπωτικά υλικά, που χρησιμοποιήθηκαν στην οδοντιατρική. Χημικά είναι θειούχες ενώσεις ανάλογες των αλκοολών (γι' αυτό και ονομάζονται θειόλες), που προέρχονται από την αλκυλίωση όξινων θειούχων αλάτων.

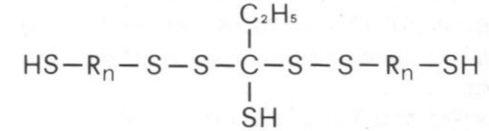
$$C_2H_5Cl + NaSH \longrightarrow C_2H_5SH + NaCl$$

Οι μερκαπτάνες είναι υγρές με εξαίρεση την αιθυλομερκαπτάνη, η οποία είναι αέριο και χαρακτηρίζονται από το ότι οξειδώνονται ή αποθειώνονται. Κατά την αποθείωση λαμβάνονται οι αντίστοιχοι υδρογονάνθρακες, ενώ κατά την οξείδωση λαμβάνονται τα δισουλφίδια.

Οι οδοντιατρικές μερκαπτάνες είναι πολυμερή πολυθειούχα ελαστικά, τα οποία περιέχουν χαρακτηριστικές ομάδες - SH (μερκαπτάνη). Η ονομασία μερκαπτάνη προέρχεται από την ιδιότητα της ουσίας αυτής, να δημιουργεί με τον υδράργυρο αδιάλυτα άλατα.

10.12.1.1. Σύνθεση

Τα πολυσουλφίδια προσφέρονται σε σωληνάρια σαν δύο πάστες, που η μια είναι η βάση και η άλλη ο καταλύτης. Στον πίνακα 10.8. φαίνεται η τυπική σύσταση ενός αποτυπωτικού υλικού της κατηγορίας των πολυσουλφιδίων. Η πάστα της βάσης περιέχει ένα πολυσουλφίδιο χαμηλού μοριακού βάρους (~ 4000) με δύο ακραίες ομάδες (-SH) και μια ομάδα (-SH), στο κέντρο περίπου της αλυσίδας του πολυμερούς.



Με τη βοήθεια έκδοχων, όπως διοξείδιο του τιτανίου, θειικό ψευδάργυρο, διατομική γη και μαλακυντικές ουσίες, ρυθμίζεται η σύσταση της πάστας.

Η πάστα του καταλύτη οφείλει την καταλυτική της δράση στο διοξείδιο του μολύβδου που περιέχει και το οποίο οξειδώνει τις ακραίες και διακλαδιζόμενες ομάδες (-SH) της βάσης και προκαλεί επέκταση της αλυσίδας και διασταυρούμενη σύνδεση.

Σαν μαλακυντικές ουσίες προστίθενται αδρανή έλαια. Μικρές ποσότητες στεατικού οξέος βοηθούν τον πολυμερισμό.

Άλλες πάστες καταλύτη, που έχουν χρησιμοποιηθεί, περιέχουν υδροξείδια και υπερο-

Πίνακας 10.8. Συστατικά χαρακτηριστικού ελαστικομερούς υλικού της κατηγορίας των πολυσουλφιδίων.

Συστατικό	Βάρος %
Βάση	
Πολυμερές πολυσουλφίδιο	74
Διοξείδιο του τιτανίου, θειικός ψευδάργυρος, ανθρακικός χαλκός ή πυριτικά	26
Καταλύτης	
Διοξείδιο του μολύβδου	78
Διβουτυλικό ή διοκτυλικό φθαλικό οξύ	17
Θείο	3
Άλλες ουσίες, όπως μαγνήσιο, στεατικά και αποσμητικά	2

ξείδια του χαλκού, όπως π.χ. υδροϋπεροξείδιο ή τετρα-βουτυλο-υδροϋπεροξείδιο. Ορισμένα σκευάσματα περιέχουν οργανικά υπεροξείδια ή ένυδρο οξείδιο του χαλκού ή αρωματικούς σουλφονικούς εστέρες.

Εκτός από τον οξειδωτικό παράγοντα, η πάστα του καταλύτη περιέχει διάφορες ενισχυτικές ουσίες, οι οποίες αυξάνουν τη μάζα του υλικού, όπως θείο, παραφινούχες ουσίες και διβουτυλικό ή φθαλικό οξύ με διάφορα έλαια που επιβραδύνουν την αντίδραση.

10.12.1.2. Αντίδραση πολυμερισμού - Πήξη

Όταν η πάστα και ο καταλύτης αναμιχθούν, δημιουργείται ένα φύραμα το οποίο με την πάροδο του χρόνου γίνεται πιο παχύρρευστο, για να μετατραπεί τελικά σε ημιστερεή ελαστική μάζα.

Αυτό οφείλεται στον πολυμερισμό της μερκαπτάνης, που μπορεί παραστατικά να περιγραφεί ως εξής:

μερκαπτάνη + καταλύτης ⟶ πολυσουλφίδιο + νερό

Αναλυτικότερα, οι ακραίες και μέσες ομάδες -SH των προπολυμερών αλυσίδων, αντιδρούν με το διοξείδιο του μολύβδου και σχηματίζουν γέφυρες θείου, επιτυγχάνοντας έτσι επέκταση και διασταύρωση των αλυσίδων του πολυμερούς.

Η αντίδραση πολυμερισμού (Εικ. 10.8.) είναι αντίδραση συμπύκνωσης και όπως είναι φυσικό κάθε στάδιό της συνοδεύεται από σχηματισμό παραπροϊόντος, το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι νερό.

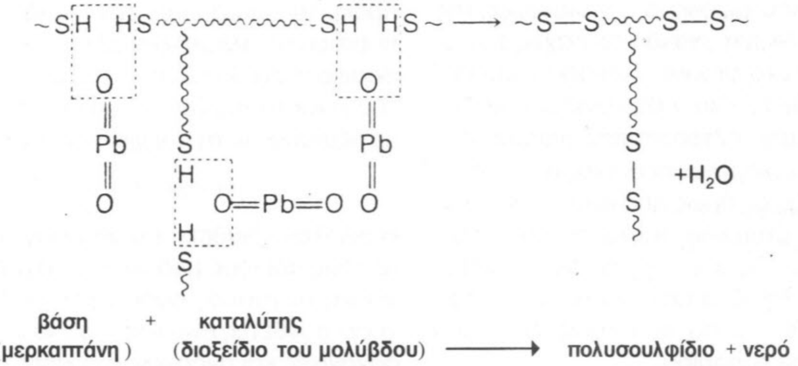
Όπως φαίνεται στο χημικό τύπο, το νερό σχηματίζεται από την ένωση του οξυγόνου του διοξειδίου του μολύβδου με τα υδρογόνα των τελικών ομάδων της μερκαπτάνης.

Η διασταύρωση των αλυσίδων, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους του υλικού και είναι υπεύθυνη για την αντοχή του υλικού σε θλιπτικές και εφελκυστικές δυνάμεις.

Η διαδικασία πήξης του υλικού διακρίνεται σε δύο στάδια, το αρχικό κατά το οποίο το υλικό γίνεται σιγά-σιγά πιο παχύρρευστο και το δεύτερο στο οποίο το υλικό έχει πλέον αρχίσει να αποκτάει ελαστικότητα.

Το πρώτο στάδιο είναι αυτό, το οποίο ονομάζεται στάδιο ωφέλιμου χρόνου ή χρόνου εργασίας, ενώ το δεύτερο ονομάζεται στάδιο πήξης του υλικού και χωρίζεται στο στάδιο αρχικής και τελικής πήξης.

Επειδή κατά τον πολυμερισμό παράγεται παραπροϊόν, παρατηρείται μεταβολή των διαστάσεων του υλικού εξαιτίας της εξάτμισης του νερού, που συνοδεύεται και από ελάττωση του βάρους του. Η γραμμική συστολή του υλικού, μετά την αφαίρεσή του



Εικ. 10.8. Αντίδραση πολυμερισμού της μερκαπτάνης.

από το στόμα, είναι 0,26%.

Πολλές φορές, έχει παρατηρηθεί μεταβολή διαστάσεων μετά από τον εμφανή πολυμερισμό του υλικού. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός, ότι ο πολυμερισμός συνεχίζεται ακόμη για κάποιο χρονικό διάστημα, με αποτέλεσμα επιπλέον συστολή του υλικού.

Ο ωφέλιμος χρόνος των μερκαπτανών είναι 3 - 7 λεπτά, ενώ ο χρόνος πήξης είναι 8 - 14 λεπτά.

Η αντίδραση πολυμερισμού των μερκαπτανών είναι εξώθερμη και το ποσό της θερμότητας που απελευθερώνεται είναι ανάλογο με την ποσότητα του πολυμερούς.

Η θερμοκρασία και η υγρασία επηρεάζουν σημαντικά το χρόνο πολυμερισμού, δρώντας σαν επιταχυντικοί παράγοντες.

10.12.1.3. Ιδιότητες

Τα ελαστικομερή της μερκαπτάνης έχουν μεγάλη αντοχή στην απόσχιση, πράγμα που σημαίνει ότι είναι δυνατόν να αποτυπώσουν περιοχές με έντονες εσοχές.

Η επαναφορά του υλικού στις αρχικές του διαστάσεις (επανάταξη), απαιτεί χρόνο περίπου 30 λεπτών και ο βαθμός της παραμένουσας παραμόρφωσης, εξαρτάται από την έκταση των εσοχών και από το χρόνο που το υλικό βρίσκεται κάτω από πίεση. Για την καλύτερη δυνατή επαναφορά του υλικού, θα πρέπει το αποτύπωμα να αφαιρείται από το στόμα με μια απλή κίνηση.

Πολλές ιδιότητες των μερκαπτανών, εξαρτώνται κυρίως από τους ενισχυτικούς παράγοντες που περιέχονται στις δύο πάστες.

Ανάλογα με τις ενισχυτικές ουσίες, τα υλικά αυτά χωρίζονται σε λεπτόρρευστα, μέσης ρευστότητας και παχύρρευστα.

Η ρευστότητα αυτών των υλικών, έχει επίδραση στη συστολή πολυμερισμού, στη θερμική συστολή μετά την αφαίρεση των αποτυπωμάτων από το στόμα και γενικά στη σταθερότητα των διαστάσεων. Τη μικρότερη μεταβολή διαστάσεων έχουν οι παχύρρευστες μερκαπτάνες, γιατί έχουν χαμηλότερη συγκέντρωση ομάδων που αντιδρούν, άρα λιγότερο παραπροϊόν.

Επειδή ο βαθμός της συστολής του υλικού εξαρτάται και από το πάχος του μέσα στο δισκάριο, συστήνεται η κατασκευή ατομι-

κού δισκαρίου, με σκοπό την ελάττωση της συστολής. Ακόμη, επειδή το πάχος του υλικού μέσα στο ατομικό δισκάριο είναι παντού σχεδόν το ίδιο, ελαττώνεται ο κίνδυνος εμφάνισης διαφορετικού βαθμού συστολής, σε ορισμένες περιοχές του αποτυπώματος. Εκτός όμως από αυτό το λόγο, η κατασκευή ατομικού δισκαρίου επιβάλλεται, εξαιτίας της μεγάλης σχετικά ρευστότητας του υλικού, οπότε δεν είναι δυνατόν να «κρατηθεί» μέσα στα κοινά διάτρητα δισκάρια του εμπορίου.

Το ατομικό δισκάριο πρέπει να επαλείφεται, πριν από τη λήψη του αποτυπώματος, με ειδική κολλώδη ουσία (adhesive), η οποία έχει σαν βάση λάστιχο.

Η συστολή των μερκαπτανών γίνεται πολύ έκδηλη μια ώρα μετά τον πολυμερισμό τους. Γι' αυτό, συστήνεται το γέμισμα του αποτυπώματος με γύψο να γίνεται σε διάστημα μιας ώρας, το αργότερο.

Η ικανότητα αποτύπωσης των μερκαπτανών είναι πολύ καλή, ενώ η ογκομετρική τους σταθερότητα είναι καλύτερη από αυτή των σιλικονών συμπύκνωσης.

Μειονεκτήματα του υλικού είναι ο μεγάλος χρόνος πολυμερισμού, η δυσκολία της χρήσης, η ευαισθησία που παρουσιάζει στις θερμικές μεταβολές και τέλος η δυσάρεστη μυρωδιά και γεύση, που οφείλεται στην ύπαρξη των μερκαπτανικών ομάδων -SH, με αποτέλεσμα τα υλικά να έχουν οσμή, όπως αυτή του υδρόθειου.

10.12.2. Σιλικόνες συμπύκνωσης

Οι σιλικόνες είναι πολυμερή συνθετικά υλικά, που λαμβάνονται μετά από την αφυδάτωση των σιλανολών, οι οποίες είναι υδροξυπαράγωγα προερχόμενα από την υδρόλυση διαφόρων σιλανίων. Σαν παράδειγμα αναφέρεται το αλκυλο-χλωροσιλάνιο, που προκύπτει μετά από την αντίδραση του πυρίτιου με αλκυλοχλωρίδιο.

Βασικό στοιχείο των πολυμερών της σιλικόνης είναι το πυρίτιο, που είναι συνδεμένο με οξυγόνο με τη μορφή σιλοξάνης

$$- O - Si - O - Si -$$

Η σιλοξάνη διαθέτει ελεύθερους δεσμούς, με τους οποίους μπορεί να δεσμεύσει διάφορες οργανικές ουσίες και να δημιουργήσει σύνθετες ενώσεις, που να διαθέτουν οργανικές και ανόργανες ομάδες.

Στα πολυμερή μόρια μιας υγρής σιλοξάνης, με την επίδραση ενός καταλύτη, ο πολυμερισμός συνεχίζεται, οπότε δημιουργούνται μεγάλα μόρια πολυμερούς, τα οποία σχηματίζουν συμπλέγματα αλυσίδων μεγάλου μήκους, που μπορεί να είναι γραμμικής ή διακλαδισμένης ή κυκλικής μορφής.

Η ρευστότητα (ιξώδες) των ουσιών αυτών, εξαρτάται από το μήκος και τη μορφή των αλυσίδων του πολυμερούς. Τα λάδια π.χ. που έχουν μικρές αλυσίδες σιλοξάνης, έχουν μεγαλύτερη ρευστότητα από τις ρητίνες, που έχουν μακρύτερα μόρια τα οποία διασταυρώνονται ή συμπλέκονται μεταξύ τους και γι' αυτό έχουν μορφή στερεού υλικού.

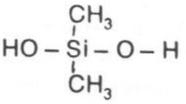
Οι ενώσεις του πυριτίου έχουν μεγάλη εφαρμογή σήμερα και χρησιμοποιούνται ως λιπαντικές ουσίες (έλαια), ως ρητίνες, ως μονωτικά ή ελαστικά υλικά κ.λπ.

Στην οδοντιατρική, σαν αποτυπωτικά υλικά χρησιμοποιούνται οι ελαστικές μορφές σιλικόνης κυρίως και κυκλοφορούν σε διάφορες μορφές, ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται.

Τα υλικά αυτά κυκλοφορούν σε μορφή λεπτόρρευστη, μέσης ρευστότητας, παχύρρευστη και σε μορφή ζύμης ή στόκου. Για τον πολυμερισμό των υλικών αυτών είναι απαραίτητος ο κατάλληλος καταλύτης, ο οποίος διατίθεται με τη μορφή πάστας ή υγρού.

10.12.2.1. Σύνθεση

Όλες οι οδοντιατρικές σιλικόνες, ανεξάρτητα από τη ρευστότητά τους, περιέχουν διμεθυλο-πολυσιλοξάνη μικρού μοριακού βάρους, που διαθέτει ελεύθερες υδροξυλομάδες. Επειδή το βασικό συστατικό έχει υγρή μορφή, για να γίνει εύχρηστο προστίθενται ανόργανες ουσίες σαν έκδοχα, όπως π.χ. πυρίτιο ή ανθρακικός χαλκός. Η αναλογία των εκδόχων αυτών, ρυθμίζει τη ρευστότητα και τροποποιεί τις φυσικές ιδιότητες του υλικού.

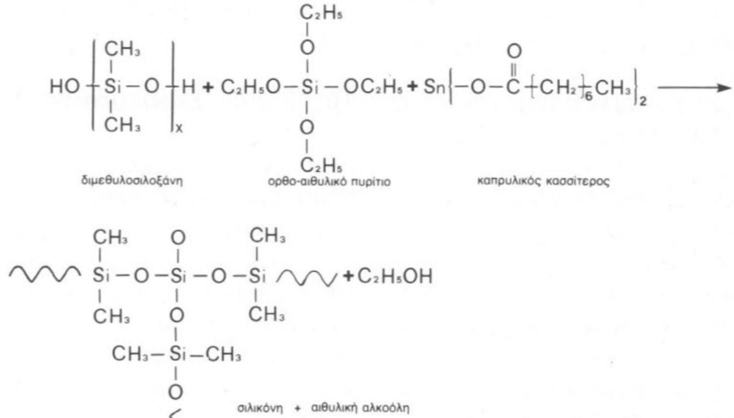


Ο καταλύτης περιέχει ένα αλκυλο-πυριτικό άλας, το οποίο δρά σαν παράγοντας διασταύρωσης και μια οργανομεταλλική ουσία, η οποία είναι ο καταλύτης της αντίδρασης.

Στις οδοντιατρικές σιλικόνες, ο καταλύτης είναι καπρυλικός κασσίτερος με πολυαιθυλική αλκοόλη.

10.12.2.2. Αντίδραση πολυμερισμού

Για να πολυμεριστεί το υλικό, θα πρέπει να αναμιχθεί μια ποσότητα βάσης με ορισμένη ποσότητα καταλύτη. Μόλις τα δύο υλικά έρθουν σε επαφή αρχίζει η αντίδραση πολυμερισμού, κατά την οποία οι ακραίες υδροξυλομάδες της διμεθυλο-πολυσιλοξάνης αντιδρούν με τον παράγοντα διασταύρωσης, κάτω από την καταλυτική δράση του καπρυλικού κασσίτερου. Ο πολυμερισμός γίνεται στη αρχή αλυσιδωτά, με την ένωση των ακραίων υδροξυλομάδων της σιλοξάνης (Εικ.10.9.) και έπειτα γίνεται η διασταύρωση των αλυσίδων από τα μόρια του ορθο-αλκυλοπυριτικού άλατος.
Κάθε μόριο του παράγοντα διασταύρωσης,



Εικ. 10.9. Αντίδραση πολυμερισμού σιλικόνης συμπύκνωσης.

μπορεί να αντιδράσει με τέσσερα το πολύ μόρια της διμεθυλο-πολυσιλοξάνης, προκαλώντας εκτεταμένη διασταύρωση, η οποία είναι υπεύθυνη για την πήξη του υλικού και την απόκτηση των ελαστικών του ιδιοτήτων.

Κατά την αντίδραση πήξης παρατηρείται μικρή αύξηση της θερμοκρασίας (περίπου $1^{o}C$).

Όπως φαίνεται από το χημικό τύπο, κατά την αντίδραση αποβάλλεται αιθυλική αλκοόλη. Έχουμε, δηλαδή, πολυμερισμό συμπύκνωσης και παραγωγή παραπροϊόντος. Η ολοκλήρωση της αντίδρασης χρειάζεται χρόνο 6 - 9 λεπτά, ενώ ο χρόνος εργασίας είναι 3 λεπτά σε θερμοκρασία $37^{o}C$.

Ο χρόνος πήξης ελαττώνεται, όταν η θερμοκρασία και η υγρασία αυξηθούν, ενώ είναι δυνατό να επηρεαστεί και από την ποσότητα του καταλύτη.

10.12.2.3. Ιδιότητες

Οι περισσότερες ιδιότητες των σιλικονών συμπύκνωσης, εξαρτώνται από τα έκδοχα που περιέχουν, καθώς και από την κατάσταση στην οποία βρίσκονται τα υλικά. Πρέπει να σημειωθεί ό,τι με την πάροδο του χρόνου, τα συστατικά που αποτελούν το υλικό διαχωρίζονται και ακόμη ότι ο καπρυλικός κασσίτερος, ο οποίος χρησιμοποιείται σαν καταλύτης, μπορεί να οξειδωθεί.

Οι ελαστικές ιδιότητες των σιλικονών, μπορεί να πει κανείς ότι πλησιάζουν το ιδανικό, όσον αφορά την τέλεια και γρήγορη επαναφορά τους στις αρχικές τους διαστάσεις, μετά από την αφαίρεση της δύναμης. Επειδή η ελαστικότητά τους σε σχέση με άλλα υλικά είναι μεγάλη, μπορούν να αποτυπώσουν περιοχές με έντονες εσοχές, χωρίς το φόβο της παραμόρφωσης του αποτυπώματος.

Η ελαστικότητά τους οφείλεται στο γεγονός, ότι τα μόρια του πολυμερούς συμπλέκονται, αποκτώντας σχήμα «ελατηρίου», το οποίο μπορεί να επανέλθει στο αρχικό του σχήμα, μετά την αφαίρεση της δύναμης που ασκήθηκε σ' αυτό. Η παραμένουσα παραμόρφωση είναι πολύ μικρή και ο χρόνος επαναφοράς είναι το πολύ 30 min.

Η αντοχή στην απόσχιση είναι μεγάλη και έχει βρεθεί, ότι μια λεπτόρρευστη σιλικόνη μπορεί να υποστεί έκταση περίπου 300% πριν να σπάσει.

Οι σιλικόνες είναι υδρόφοβα υλικά και γι' αυτό τα αποτυπώματά τους μπορούν να επιχαλκωθούν ή να επαργυρωθούν.

Από βιολογικής πλευράς δε φαίνεται να δημιουργούν πρόβλημα, παρ' όλο που περιέχουν στον καταλύτη τους ένα βαρύ μέταλλο.

Παρ' όλα αυτά χρειάζεται προσοχή, κυρίως κατά τη χρησιμοποίηση του καταλύτη, γιατί υπολείμματά του λόγω κακής ανάμιξης, είναι δυνατόν να δημιουργήσουν πρόβλημα κυρίως στον οδοντίατρο και τη βοηθό (δερματίτιδα), ενώ αν πάει στα μάτια προκαλεί τραυματισμό και φλεγμονή.

10.12.2.4. Σταθερότητα διαστάσεων

Οι σιλικόνες συμπύκνωσης αν μείνουν στον αέρα, εμφανίζουν γραμμική συστολή η οποία φτάνει το 0,6% τις πρώτες 24 ώρες. Αυτό οφείλεται στην εξαέρωση της αιθυλικής αλκοόλης, που παράγεται κατά την αντίδραση πολυμερισμού. Η γραμμική αυτή συστολή, δεν είναι η ίδια για όλες τις σιλικόνες που κυκλοφορούν και φαίνεται να κυμαίνεται από 0,5 - 1,2 για το πρώτο 24ωρο.

Από εργασίες που έχουν γίνει, βρέθηκε ότι η συστολή αρχίζει να αποκτά μεγάλη έκταση μισή ώρα μετά την ανάμιξη του υλικού. Γι' αυτό, τα αποτυπώματα με σιλικόνη πρέπει να

γεμίζονται με γύψο μέσα στην πρώτη ώρα από την ανάμιξή τους, ώστε να αποφεύγεται η έντονη συστολή του υλικού.

10.12.3. Σιλικόνες προσθήκης (πολυ-βινυλσιλοξάνες)

Οι σιλικόνες αυτές πολυμερίζονται με διαφορετικό τρόπο, από εκείνες της συμπύκνωσης, με αποτέλεσμα να μην παράγεται παραπροϊόν κατά τον πολυμερισμό τους (Εικ. 10.10.).

Αποτελούνται από πολυ-διμεθυλοσιλοξάνη, στην οποία μερικές ακραίες μεθυλομάδες έχουν αντικατασταθεί από υδρογόνα και από βινυλομάδες.

Σαν καταλύτης της αντίδρασης, χρησιμοποιείται το χλωροπλατινικό οξύ.

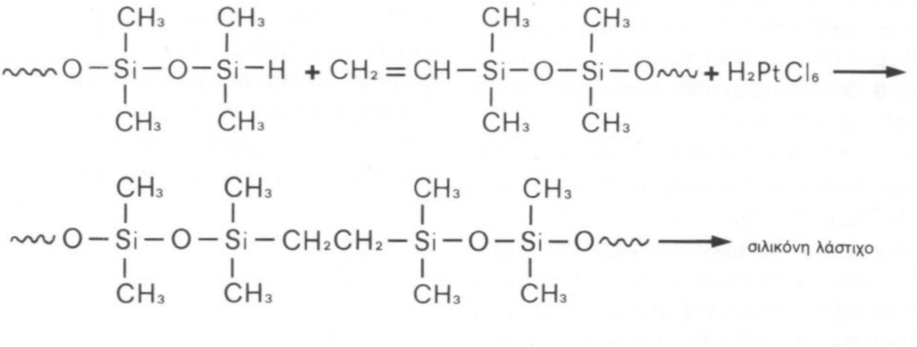
Το υλικό κυκλοφορεί σε δύο διαφορετικά σωληνάρια ή δοχεία, ανάλογα με τη ρευστότητά του, που στο ένα περιέχεται η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη με τις ακραίες βινυλομάδες και στο άλλο με τα υδρογόνα.

Κατά την ανάμιξη των δύο υλικών, με τη βοήθεια του καταλύτη ο οποίος περιέχεται στο ένα σωληνάριο, αρχίζει η αντίδραση προσθήκης. Αν και κατά την αντίδραση του αθροιστικού πολυμερισμού δεν παράγεται παραπροϊόν, εντούτοις έχει αναφερθεί ότι σε μερικές περιπτώσεις απελευθερώνεται υδρογόνο.

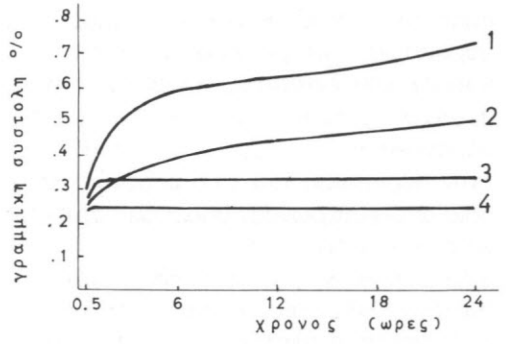
Στην περίπτωση των σκευασμάτων τα οποία απελευθερώνουν υδρογόνο, είναι δυνατό να υπάρξει επίδραση στα γύψινα εκμαγεία, που εκδηλώνεται με τη μορφή φυσαλίδων. Τελευταία, σ' αυτά τα σκευάσματα προστίθεται πλατίνα ή άλλα στοιχεία, τα οποία έχουν σκοπό να δεσμεύσουν το ελευθερούμενο υδρογόνο.

Οι πολυβινυλσιλοξάνες καλύπτουν σχεδόν όλες τις απαιτήσεις από ένα αποτυπωτικό υλικό, το μόνο δε μειονέκτημα που έχουν, είναι το μεγάλο κόστος για την αγορά τους. Έχουν τις ίδιες και ίσως καλύτερες ιδιότητες από εκείνες των σιλικονών συμπύκνωσης, με το πρόσθετο πλεονέκτημα της σταθερότητας των διαστάσεων. Η συστολή τους είναι 0,05% περίπου μετά από μια εβδομάδα. (Εικ.10.11.)

Η μικρή αυτή συστολή, η εξαιρετική ικανότητα αναπαραγωγής των λεπτομερειών, η δυνατότητα κατασκευής των εκμαγείων ακόμη και μετά από μερικές μέρες και η



Εικ. 10.10. Αντίδραση πολυμερισμού σιλικόνης αθροιστικού τύπου.



Εικ. 10.11. Γραμμική συστολή τεσσάρων ελαστικομερών αποτυπωτικών υλικών. 1. Σιλικόνη συμπύκνωσης. 2. Μερκαπτάνη. 3. Πολυαιθέρας. 4. Σιλικόνη προσθήκης. (Skinner)

κατασκευή δεύτερου εκμαγείου από το ίδιο αποτύπωμα, κάνουν τις σιλικόνες προσθήκης ένα από τα καλύτερα σύγχρονα αποτυπωτικά υλικά.

Ο χρόνος εργασίας και πολυμερισμού είναι ό ίδιος σχεδόν με τις άλλες σιλικόνες, ενώ ο χρόνος αποθήκευσής τους είναι μεγαλύτερος.

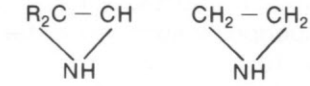
Οι βινυλσιλοξάνες, όπως και οι πολυαιθέρες, παρουσιάζουν μετά τον πολυμερισμό τους μεγάλη σκληρότητα – ιδιαίτερα το στοκώδες – γεγονός που κάνει προβληματική την αφαίρεση του αποτυπώματος από το στόμα, ιδιαίτερα όταν υπάρχουν γεφυρώματα, δόντια με έντονη ανατομικότητα ή μεγάλη ευσειστότητα.

Σ' αυτές τις περιπτώσεις, πρέπει να συμπληρώνονται οι υποσκαφές, προκειμένου να μην δημιουργούν πρόβλημα.

Οι νεώτερες πολυβινυλσιλοξάνες κανονικής και λεπτόρρευστης σύστασης (regular, light), που προσφέρονται για μονή αποτύπωση, με τη βοήθεια ατομικού δισκαρίου δεν παρουσιάζουν το μειονέκτημα της μεγάλης σκληρότητας.

10.12.4. Πολυαιθέρες

Ένα άλλο είδος ελαστικομερούς αποτυπωτικού υλικού είναι οι πολυαιθέρες. Το αποτυπωτικό αυτό υλικό αποτελείται από βάση και καταλύτη, που περιέχονται με μορφή πάστας σε δύο χωριστά σωληνάρια ή φύσιγγες και έχει ως χαρακτηριστική ομάδα το αιθυλενικό ιμίδιο.

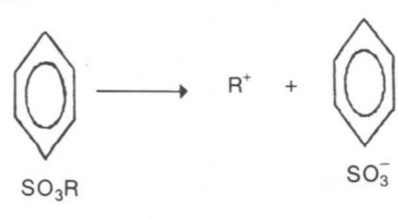


Η πάστα της βάσης αποτελείται από πολυαιθυλενικό προπολυμερές, μικρού μοριακού βάρους, με ακραίες ιμινο-ομάδες, κολλοειδές πυρίτιο σαν ενισχυτική ουσία και γλυκοαιθέρα σαν παράγοντα πλαστικοποίησης. Οι πρόσθετες αυτές ουσίες καθορίζουν τις φυσικές ιδιότητες και το ιξώδες του υλικού.

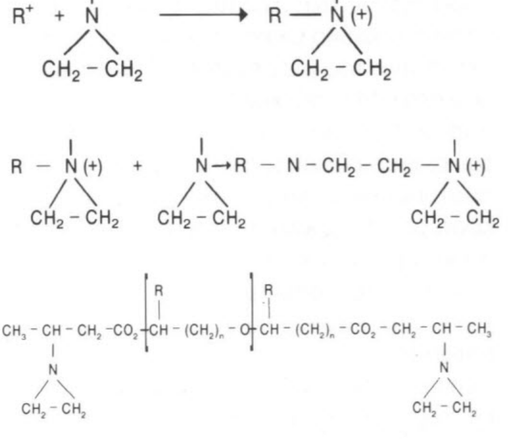
Η πάστα του καταλύτη περιέχει αρωματικό σουλφονικό εστέρα και ενισχυτικές ουσίες με διάφορα έλαια.

10.12.4.1. Αντίδραση πολυμερισμού

Όταν οι δύο πάστες αναμιχθούν, οι δακτύλιοι των ιμιδίων ανοίγουν, ενώ ο σουλφονικός εστέρας χωρίζεται από τη ρίζα δημουργώντας ιοντικού τύπου εστέρα, όπού το R, το οποίο παριστά μια ομάδα αλκυλίων, δίνει την αρχική πηγή των κατιόντων.



Τα κατιόντα αυτά ενώνονται με τον ανοιγμένο επιμινο-δακτύλιο, οπότε δημιουργείται το τελικό διασταυρούμενο πολυμερές (Εικ. 10.12.).



Εικ. 10.12. Αντίδραση πολυμερισμού πολυαιθέρα.

Κατά την αντίδραση δεν παράγεται παραπροϊόν (πολυμερισμός προσθήκης), ενώ για κάθε προπολυμερές μόριο που έχει δύο επιμινο-ομάδες, γίνονται δύο ανεξάρτητες αντιδράσεις.

Με τον τρόπο αυτό και όσο η αντίδραση εξελίσσεται, σχηματίζονται διπλές επιμήκεις αλυσίδες, οι οποίες σε πολλά σημεία διασταυρώνονται (διασταυρούμενο πολυμερές), με αποτέλεσμα να παράγεται τελικά ελαστικό πολυμερές, το οποίο κάμπτεται πολύ δύσκολα.

10.12.4.2. Ιδιότητες

Οι πολυαιθέρες έχουν όλα τα χαρακτηριστικά των ελαστικομερών και υπερέχουν λόγω της ανυπαρξίας παραπροϊόντος κατά τον πολυμερισμό. Αυτό σημαίνει, ότι δεν υπάρχει συστολή μετά τον πολυμερισμό, πράγμα το οποίο βοηθάει στη διατήρηση σταθερού του αποτυπώματος, μετά την αφαίρεσή του από το στόμα, για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Η ικανότητα αναπαραγωγής (πιστότητα) των πολυαιθέρων είναι πάρα πολύ καλή και τα αποτυπώματά τους είναι πολύ ανθεκτικά στην απόσχιση.

Ο ωφέλιμος χρόνος (εργασίας) είναι 2 - 3 λεπτά, ενώ ο χρόνος πολυμερισμού είναι 5 - 7 λεπτά. Οι χρόνοι αυτοί, που είναι πολύ μικρότεροι από εκείνους των μερκαπτανών και σιλικονών, άλλοτε λειτουργούν σαν πλεονέκτημα και άλλοτε σαν μειονέκτημα, ειδικά όταν πρόκειται να αποτυπωθούν πολλά δόντια, ή σε ζεστό περιβάλλον.

Επειδή οι πολυαιθέρες έχουν πολύ υψηλό ιξώδες, οι κατασκευαστές προσφέρουν και έναν παράγοντας τροποποίησης, ο οποίος είναι φύραμα με διαλυτό έλαιο.

Ο παράγοντας αυτός, όταν προστεθεί στο υλικό πριν από την ανάμιξή του, ελαττώνει το ιξώδες κάνοντας ευκολότερη την ανάμιξη, ενώ παράλληλα αυξάνει το χρόνο πολυμερισμού και εργασίας από 1 - 3 λεπτά περίπου.

Όπως όλα τα ελαστικά πολυμερή, έτσι και οι πολυαιθέρες χρειάζονται στεγνό περιβάλλον για να αποτυπώσουν σωστά, παρά το γεγονός ότι θεωρούνται υδρόφιλα υλικά.

Οι πολυαιθέρες, σε σχέση με τα άλλα αποτυπωτικά υλικά, έχουν μεγάλη ογκομετρική σταθερότητα η οποία διατηρείται για διάστημα μεγαλύτερο των 8 ημερών από τη λήψη του αποτυπώματος (Εικ.10.11). Ακόμη, έχουν πολύ καλή αποτυπωτική ικανότητα, ενώ από τα αποτυπώματά τους μπορεί να πάρει κανείς περισσότερα από ένα εκμαγεία.

Οι πολυαιθέρες είναι σχετικά εύχρηστα υλικά και ο χρόνος διατήρησής τους είναι αρκετά μεγάλος.

Παρ' όλα όμως τα πλεονεκτήματά τους δεν χρησιμοποιούνται ευρέως, δεδομένου ότι

έχουν υψηλό ιξώδες, το οποίο γίνεται ακόμη μεγαλύτερο μετά τον πολυμερισμό, με αποτέλεσμα να γίνεται δύσκολη η αφαίρεση του αποτυπώματος από περιοχές με έντονες εσοχές. Ακόμη, έχουν μικρό χρόνο εργασίας και ο υδρόφιλος χαρακτήρας τους εμποδίζει την επιχάλκωση ή επαργύρωση των αποτυπωμάτων τους.

Τέλος, η μεγάλη ακαμψία του πολυμερισμένου υλικού, δημιουργεί κίνδυνο τραυματισμού του βλεννογόνου ή σπασίματος του γύψινου εκμαγείου κατά την αφαίρεση από το αποτύπωμα.

Τελευταία έχουν δημοσιευτεί εργασίες, στις οποίες αναφέρεται ότι σε in vivo πειράματα προκλήθηκε έντονη ιστική αντίδραση στο βλεννογόνο πειραματόζωων.

Μια άλλη μελέτη έδειξε,ότι ένα ποσοστό 0,5% των ασθενών παραπονέθηκε για αλλεργική αντίδραση μετά τη χρησιμοποίηση πολυαιθέρα.

Όλοι οι μελετητές πιστεύουν, ότι οι αντιδράσεις αυτές οφείλονται στον καταλύτη, ο οποίος είναι μεθυλ-2-4 σουλφονικό διχλωροβενζένιο με διβενζυλτολουένιο.

10.13. Επιλογή αποτυπωτικών υλικών για κλινική χρήση

Η στοματική κατάσταση του ασθενούς, η παρουσία παρασκευασμένων δοντιών ή κοιλοτήτων, η ύπαρξη υποσκαφών ή πολύ ανατομικών δοντιών, ο ανένδοτος βλεννογόνος, προκειμένου για ολικές ή μερικές οδοντοστοιχίες είναι στοιχεία που πρέπει να ληφθούν υπ' όψη, κατά την επιλογή του κατάλληλου αποτυπωτικού υλικού.

Στον πίνακα 10.9. αξιολογούνται μερικές από τις σπουδαιότερες απαιτήσεις, στις οποίες πρέπει να ανταποκρίνονται τα αποτυπωτικά υλικά.

Το είδος του αποτυπωτικού δισκαρίου έχει επίσης άμεση επίδραση στην πιστότητα της αποτύπωσης. Το δισκάριο πρέπει να εμφανίζει αντοχή στις παραμορφώσεις και το αποτυπωτικό υλικό να συγκολλάται στερεά επάνω του (με μηχανική συγκράτηση ή με κατάλληλο συγκολλητικό βερνίκι). Η απόσταση μεταξύ δοντιών και τοιχωμάτων του δισκαρίου, επιδρά στη συρρίκνωση του αποτυπωτικού υλικού (μικρή απόσταση, μικρότερη συρρίκνωση) και στην ελαστική παραμόρφωση κατά την αφαίρεση του αποτυπώματος από το στόμα, όταν υπάρχουν υποσκαφές (ευνοϊκότερη η μεγάλη απόσταση).

Περιορισμένες δυνατότητες διαφυγής του λεπτόρρευστου αποτυπωτικού υλικού, συντελούν στην καλύτερη απόδοση των λεπτομερειών. Από την άλλη μεριά όμως, η πίεση που ασκεί το λεπτόρρευστο υλικό, στην προσπάθειά του να διαρρεύσει, μπορεί να προκαλέσει παραμόρφωση του αποτυπώματος.

Η τεχνική της αποτύπωσης παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην πιστότητα. Κατά την τεχνική της διπλής αποτύπωσης, εύκολα δημιουργείται συνωστισμός του λεπτόρρευστου υλικού και ελαστική παραμόρφωση του αποτυπώματος, με αποτέλεσμα την έγκλειση σ' αυτό τάσεων και τον κίνδυνο στρέβλωσης.

Κατά την ταυτόχρονη αποτύπωση (με δύο υλικά διαφορετικής πυκνότητας), οι κίνδυνοι αυτοί αποφεύγονται, η συρρίκνωση όμως, που εμφανίζεται κατά τον πολυμερισμό, επιδρά σε όλο το πάχος του υλικού και δεν εξισορροπείται, όπως συμβαίνει στη διπλή αποτύπωση.

Πίνακας 10.9. Συγκριτική αξιολόγηση των σπουδαιότερων ιδιοτήτων των αποτυπωτικών υλικών.

	μη αντιστρ. ανένδ.		αντιστρεπτά ανένδοτα	αντιστρεπτά ελαστικά	μη αντιστρεπτά-ελαστικά			
				Υδροκολλοειδή		Ελαστικομερή		
	γύψος αποτυπ.	ZnO ευγενόλη	Συνθετικά υλικά	Άγαρ-Άγαρ	Αλγινικό	Πολυσουλφίδια	Σιλικόνες	Πολυαιθέρες
Εύκολη επεξεργασία	(–)	+	+	(–)	+	(+)	+	+
Ευδιάκριτος πολυμερισμός	+	(+)	(+)	(+)	+	(–)	(–)	(–)
Ελαστικότητα	–	–	–	+	(+)	+	+	+
Σταθερ. διαστάσεων	+	(+)	(+)	+	(+)	+	+	+
Απόδοση λεπτομερειών	(–)	(+)	+	+	(+)	+	+	+
Ικανότητα διατήρησης	+	+	+	–	–	+	+	+

* K. Eichner. Zahnarztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, 1981.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αδάμ Α.: Οδοντιατρικά υλικά. Εκδόσεις Γ. Παρισιάνος, Αθήνα **1973.**

American Dental Association: Dentist's Desk Reference: Materials Instruments and Equipment, First Edition, **1981.**

Anderson J.N.: Flow and elasticity in alginates. Dent. Progr. 1:63, **1960.**

Anderson J.N.: Applied dental materials ed. 5, Oxford, Backwell Scientific, **1976.**

Braden M. and Elliot J.C.: Characterization of the setting process of silicone dental rubbers. J. dent. Res 45: 1016-1023, **1966.**

Braden M.: Rheology of dental composition (impression compound) Journal Dent. Res. 46: 620, **1967.**

Braden M., Causton B. and Clarke R.L.: A polyether impression rubber J. Dent. Res. 51: 889-896, **1972.**

Brauer G.M.: Zinkoxyd-Eugenol als zahnärztlicher Werkstoff Dtsch. zahnärztl. Z. 31: 824-834 und 890-894, **1976.**

Buchan S., Peggie RW: Role of ingredients in alginate impression compounds. J. Dent. Res. 45: 1120, **1966.**

Butz R.: Prüfung der Druckelastizität elastomerer Abformmassen in der Zahnheilkunde. Med. Diss., Bonn **1970.**

Combe EC, Smith DC.: Further studies on impression compounds Dent. Pract. 15: 292, **1965.**

Cook WD: Permanent set and stress relaxation in elastomer impression materials J. Biomed. Mater. Res. 15: 44, **1981.**

Copiland H.J., Brauer G.M., Sweeney WI, Fortzioli Ap: Setting reaction on zink oxide and eugenol. J. Res. Nat. Bur. Stand 55: 133, **1955.**

Craig R.G.: A review of properties of rubber impression materials Mich. Dent. Assoc. J. 59: 254, **1977.**

Craig R.G., O'Brien W.J. and Powers J.M.: Dental Materials, 2nd Edit. Mosby Comp., St. Louis-Toronto-London, **1979.**

DIN 13909: Zahnärztliche Werkstoffe: Alginatabformmassen. In Vorbereitung.

DIN 13911: Zahnärztliche Werkstoffe: Gips,

Beuth, Berlin - Köln, **1976.**

DIN 13913 (Entwurf): Zahnärztliche Werkstoffe Elastomere Abformmassen Beuth, Berlin - Köln, **1975.**

Dreyer JØrgensen K.: Prüfungsergebnisse zahnärztlicher Gussverfahren Dtsch. zahnärztl. Z. 13: 461-469, **1958.**

Eichner K.: Abdruck oder Abformung von präparierten Zähnen. Dtsch. zahnärztl. Z. 27: 589-592, **1972.**

Franz G.: Möglichkeiten und Grenzen elastischer Abformmaterialien. Zahnärztl. Mitt. 65: 24-29 und 64-68, **1975.**

Fusayama T., et al.: Accurary of the laminated single impression technique with silicone materials. J. Prosthet. Dent. 32: 270, **1974.**

Goldberg A.J.: Viscoelastic properties of silicone, polysulfide, and polyether impression materials. J. Dent. Res. 53: 1033, **1974.**

Gunther G., and Welsh S.L.: Evaluation of a rubber-base impression material. J. Prosthet. Dent. 39: 95, **1978.**

Hampson E.L.: Effects of environment in the dimensional stability of reversible and irreversible hydrocolloid impression materials. Br. Dent. Journal 99: 371, **1955.**

Herfort T.W. et al.: Viscosity of elastomeric impression materials. J. Prosthet. Dent. 38: 396, **1977.**

Herfort T.W. et al.: Tear strength of elastomeric impression materials. J. Prosthet. Dent. 39: 59, **1978.**

Hofmann M.: Abformung und Modell - Zielsetzung aus klinischer Sicht. Dtsch. zahnärztl. Z. 27: 85-90, **1972.**

Inonek Wilson HJ. Viscoelastic properties of elastomeric impression materials II. Varriation of rheological properties with time, temperature and mixing proporfious. J. Oral Rehab. 5: 261, **1978.**

ISO/DIS 1563: Alginate dental impression material ISO, Genf. **1978.**

JØrgensen K.D.: A new method of recording the elastic recovery of dental impression materials. Scand. J. Dent. 84: 175, **1976.**

JØrgensen KD.: Thermal expansion of addition polymerization (type II), Silicone impression materials. Aust. Dent. J. 27: 377, **1982.**

Καλογιαννίδης Α.Μ.: Συμβολή εις την μελέτην της ελαστικότητας ελαστομερών τινών αποτυπωτικών υλικών. Διατριβή επί υφηγεσία, Θεσσαλονίκη **1970.**

Kaloyannides Th., and Danae, J. Kapari.: Mixtures of Elastomer Impression Materials: II. Measurement of Young's Modulus of Elasticity and Permanent Deformation. J. Dent. Res. 54: 493-495, **1975.**

Καφούσιας Κ. Ν.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984.**

Krebs R., und Marx H.: Messtechnische Probleme der Oberflächenproduktion von Abformmaterialien. Dtsch. zahnärztl. Z. 27: 610-615, **1972.**

Lehmann K.M.: Der Hydrocolloidabdruck. Dtsch. zahnärztl. Z. 30: 531-534, **1975.**

Lorren R.A. et al.: The contact angles of die stone in impression materials. J. Prosthet Dent. 36: 176, **1976.**

Luebke R.J., Scandrett F.R. and Kerber P.E.: The effect of delayed and second pours on the dimensional stability of elastomeric impression materials J. Dent. Res 56 (B): 148, **1977.**

McCabe JF, Bowman AJ.: The rheological properties of dental impression materials Br. D.J. 151: 179, **1981.**

McPerson GW, Craig RG and Peyton F.A.: Mechanical properties of hydrocolloid and rubber impression materials J.D.R. 46: 714-721, **1967.**

Miller MW: Syneresis in alginate impression materials Br. Dent. J. 139: 425, **1975.**

O'Brien W.J. und Ryge G.: An outline of dental materials, Saunders Co, Philadelphia - Lon-

don - Toronto, **1978.**

Phillips RW, Price RR: Some factors which influence the surface of stone dies poured in alginate impressions. J. Prosth. Dent. 5: 72, **1955.**

Phillips R.W.: Skinner's science of dental materials ed. 7, Philadelphia, W.B. Saunders, **1973.**

Pfaff Ph.: Abhandlung von den Zähnen des menschlichen Körpers. Haude und Sperner, Berlin **1956.**

Setcos J.C., Vrijholf M.M.A., Blumershine R and Phillips RW.: Airbaue particies for alginate powders J.A.D.A. 106, **1983.**

Skinner EW. and Hoblit N.E.: A study of the accurary of Hydrocolloid Impressions. J.P.D.G. 80-86, **1956.**

Spreng Max.: Der Kauabdruck. Urban und Schwarzenberg. Berlin - Wien, **1932.**

Stackhouse J.A.: A comparison of elastic impression materials J. Prosthet, Dent. 34: 305, **1975.**

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Sweed WD, Miller R, Olean J.: Tear strength of ten elastomeric impression materials. J. Pros. Dent. 49: 511, **1983.**

Tolley LG, Craig RG: Viscoelastic properties of elastomeric impression materials. J. Oral Rehab 5: 121, **1978.**

Τσούτσος Α.: Τα ανατρεπτά υδροκολλοειδή στην Ακίνητον Προσθετικήν, Σύγχρονος Οδοντίατρος τόμος Α΄, τεύχος 3, **1981.**

Tyas MJ., Wilson H.J.: Properties of zink oxide-eugenol impression pastes Br. Dent. J. 129: 461, **1970.**

Viohe J.: Verarbeitungszeit und Abbindezeit elastomerer Abformwerkstoffe. Dtsch. zahnärztl. Z. 27: 598-603, **1972.**

Wilson HJ.: Some properties of alginate impression materials relevant to clinical practice. Br. Dent. J. 121: 463, **1966.**

11. Γύψος

Η γύψος, που στους αρχαίους χρόνους ονομαζόταν κιμωλία γη ή ασβεστώδης γη, λέγεται και γύψος των Παρισίων, επειδή κατά την Αναγέννηση, η καλύτερη ποιότητα γύψου, που προοριζόταν για γλυπτική, κατασκευαζόταν σε ένα λατομείο της Μονμάρτης των Παρισίων. Η ιδιότητα της γύψου να αφυδατώνεται και να επαναπροσλαμβάνει νερό ήταν γνωστή από την αρχαιότητα.

Ο Ηρόδοτος, ο οποίος είχε ταξιδέψει στην Αίγυπτο το 500 π.Χ., αναφέρει ότι οι Αιγύπτιοι χρησιμοποίησαν κεκαυμένη γύψο, για την κατασκευή των Πυραμίδων.

Στο δεύτερο μισό της έβδομης χιλιετηρίδας π.Χ., τα πατώματα και οι τοίχοι της Ιεριχούς ήταν ασβεστωμένα με ένα λεπτό επίχρισμα γύψου και βαμμένα κόκκινα ή κίτρινα. Το συγκλονιστικότερο εύρημα από την εποχή εκείνη στην Ιεριχώ, είναι επτά ανθρώπινα κρανία επιχρισμένα με γύψο.

Μια άλλη ονομασία της γύψου είναι η ονομασία αλάβαστρο, που προέρχεται από το όνομα της Αιγυπτιακής πόλης Alabastron.

Σε μια τοιχογραφία στη Θήβα, που χρονολογείται από το 1100 π.Χ., απεικονίζεται η τεχνική που χρησιμοποιούσαν οι Αιγύπτιοι για να χτίζουν με κεραμίδια και σοβά.

Η ονομασία γύψος, λατινικά gypsum, πρέπει να κατάγεται από το gypti, που σημαίνει Αιγύπτιος.

Πρώτος ο Phillipp Pfaff, οδοντογιατρός του Φρειδερίκου του Μεγάλου, περιέγραψε, στο βιβλίο του «Πραγματεία περί των οδόντων» (1756), την κατασκευή γύψινου εκμαγείου από αποτύπωμα με βουλοκέρι.

Στην ιατρική, η γύψος χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από το γιατρό του Ναπολέοντα I, Jean Dominique Larrey (1766 - 1842).

Οι πρώτες επιστημονικές έρευνες γύρω από τη γύψο έγιναν μεταξύ 1765 και 1767, από τον Antoine - Laurent Lavoisier, ο οποίος διαπίστωσε ότι, τα τρία τέταρτα του νερού των κρυστάλλων απομακρύνονται ευκολότερα από το τελευταίο τέταρτο και ότι, η πολύ έντονη πυράκτωση αφαιρεί από τη γύψο την ικανότητα κρυστάλλωσης. Διαπίστωσε, επίσης, ότι η σκλήρυνση της φρυγμένης γύψου οφείλεται στην επαναπρόσληψη του νερού, που είχε αποβληθεί κατά τη φρύξη.

Η γύψος είναι ορυκτό με ειδικό βάρος 2.30 - 2.34 g/cm^3 και σκληρότητα 1.5 - 2.0 της εμπειρικής κλίμακας Mohs. Αυτή η μικρή σκληρότητα της δίνει τη δυνατότητα να χαράζεται με το νύχι. Η γύψος σπάνια υπάρχει σε καθαρή μορφή στη φύση. Συνήθως βρίσκεται σε διάφορα ορυκτά, όπως ο σεληνίτης, ο αλάβαστρος, ο καολίνης, ο ασβεστόλιθος (ανθρακικό ασβέστιο) κ.ά., με προσμίξεις που φτάνουν μέχρι και 10%.

Για την παρασκευή της οδοντιατρικής γύψου, χρησιμοποιούνται συνήθως ο σεληνίτης, που είναι άχρωμος και διαφανής (κρυσταλλική μορφή) και η άμορφη γύψος, που συνήθως είναι λευκή και αδιαφανής.

Το αλάβαστρο είναι παραλλαγή της ορυκτής γύψου, με μικροκρυσταλλικό ιστό, λεπτόκοκκο ή και ινώδη και χρώμα χιονόλευκο, ελαφρώς ρόδινο ή φαιό, με λάμψη μαργαριτοειδή.

11.1. Ορυκτή γύψος

Η γύψος είναι ορυκτό με ξένες προσμίξεις μέχρι 10%. Η ελληνική γύψος παρουσιάζει καθαρότητα περίπου 90% και θεωρείται υψηλής ποιότητας. Χημικά η γύψος είναι διένυδρο θειικό ασβέστιο $CaSO_4.2H_2O$. Στη φύση μπορεί να βρεθεί και με τη μορφή του ανυδρίτη της ($CaSO_4$). Η γύψος διαλύεται ελάχιστα στο νερό. Σε ένα λίτρο νερού, θερμοκρασίας 18°C, διαλύονται περίπου 2g γύψου.

Σε μέτρια θερμοκρασία (100° - 170°C), η ορυκτή γύψος χάνει τα τρία τέταρτα του νερού των κρυστάλλων της, δηλαδή το ενάμισυ από τα δύο μόρια νερού του διένυδρου θειικού ασβεστίου. Στην κατάσταση αυτή η γύψος ονομάζεται «κεκαυμένη». Η σχετική χημική εξίσωση είναι:

$$2(CaSO_4 \cdot 2H_2O) \longrightarrow (CaSO_4)_2 \cdot H_2O + 3H_2O$$

Η «κεκαυμένη» γύψος μετατρέπεται, μέσα σε ειδικούς μύλους, σε λεπτή σκόνη. Η σκόνη αυτή έχει την ιδιότητα, εφ' όσον ανακατευτεί με νερό, να προσλαμβάνει πάλι το νερό που είχε χάσει ($1^1/_2$ μόριο νερού για κάθε ημιένυδρο μόριο γύψου) και να μετατρέπεται σε σκληρή γύψο.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (170° - 200°C), η αφυδάτωση της γύψου συνεχίζεται, οπότε παράγεται άνυδρο θειικό ασβέστιο. Η άνυδρος μορφή του θειικού ασβεστίου λέγεται και ανυδρίτης ή διαλυτό άνυδρο θειικό ασβέστιο. Η μορφή αυτή είναι πολύ ασταθής και εύκολα προσλαμβάνει νερό από την υγρασία του περιβάλλοντος, γι' αυτό πρέπει να φυλάγεται σε δοχεία που κλείνουν ερμητικά.

Στους 300° - 600°C παράγεται γύψος που δε σκληραίνει. Μεταξύ 600° και 800°C, η γύψος γίνεται πάλι ικανή να κρυσταλλωθεί, αλλά για την κρυστάλλωσή της απαιτείται τώρα μεγάλο χρονικό διάστημα, έως και οκτώ ημέρες. Πάνω από τους 800°C, η γύψος χάνει οριστικά την ικανότητα της κρυστάλλωσης, συρρικνώνεται πολύ και διασπάται. Η διάσπαση αρχίζει από τους 750°C.

11.2. Χημική γύψος

Η χημική γύψος παράγεται σαν παραπροϊόν, κατά την επεξεργασία ενώσεων του ασβεστίου με θειικό οξύ. Η αξιοποίηση της χημικής αυτής γύψου, η οποία περιέχει μεγάλη ποσότητα θειικού ασβεστίου, καθώς και άλλες προσμίξεις, συντελεί στην προστασία του περιβάλλοντος και είναι πολύ επίκαιρη στο ευρύτερο πρόγραμμα ανακύκλησης των αποβλήτων.

11.3. Θεωρία πήξης της γύψου

Όλοι οι τύποι της γύψου παρασκευάζονται από την ορυκτή γύψο, η οποία είναι η διένυνδρη μορφή του θειικού ασβεστίου ($CaSO_4.2H_2O$). Η ορυκτή γύψος, όταν θερμανθεί χάνει το 1.5 από τα δύο γραμμομόρια νερού που περιέχει και μετατρέπεται έτσι σε ημιένυδρο θειικό ασβέστιο ($CaSO_4.^1/_2H_2O$). Όταν το ημιένυδρο θειικό ασβέστιο αναμιχθεί με νερό, συμβαίνει η αντίστροφη αντίδραση, οπότε το ημιένυδρο θειικό ασβέστιο μετατρέπεται σε διένυδρο θειικό ασβέστιο:

$$CaSO_4 \cdot {}^1/_2\,H_2O + 1^1/_2\,H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 3900\ cal/mol$$

Η αντίδραση είναι εξώθερμη και, σύμφωνα με την εξίσωση, όταν 1 mol ημιένυδρου θειικού ασβεστίου αντιδράσει με 1.5 mol νερού, σχηματίζεται 1 mol διένυδρου θειικού ασβεστίου και παράγονται 3.900 calories θερμότητας. Η αντίδραση αυτή, συμβαίνει ανεξάρτητα από το αν η γύψος χρησιμοποιείται σαν υλικό κατασκευής εκμαγείων ή σαν συνδετική ουσία των πυροχωμάτων.
Για την ερμηνεία του μηχανισμού αυτής της αντίδρασης, έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες. Ανάμεσα σ' αυτές, οι δύο πιο ενδιαφέρουσες και περισσότερο παραδεκτές είναι: η κρυσταλλική θεωρία και η θεωρία του gel ή κολλοειδής θεωρία.

Η κολλοειδής θεωρία του Michaelis (1893), βασίζεται στην υπόθεση ότι η διένυδρη μορφή βρίσκεται αρχικά με τη μορφή διάσπαρτης φάσης κολλοειδούς gel (πηκτής), από την οποία αρχίζει η μεγέθυνση των κρυστάλλων της γύψου. Επειδή η πήξη της γύψου θυμίζει κατά κάποιον τρόπο τη μορφή πηκτής των κολλοειδών συστημάτων, η θεωρία είχε πολλούς υποστηρικτές. Σήμερα, η θεωρία αυτή δεν είναι πολύ αποδεκτή, επειδή αφήνει πολλά σημεία αναπάντητα.

Η κρυσταλλική θεωρία αναπτύχθηκε το 1887 από ένα Γάλλο χημικό, τον Henry Louis Le Châtelier και τελειοποιήθηκε αργότερα, το 1907, από τον διάσημο Γερμανό χημικό Jacobus Hendricus van't Hoff, στο Βερολίνο. Σύμφωνα με την εξήγηση του van't Hoff, όταν η ημιένυδρη μορφή της γύψου μετατρέπεται σε διένυδρη, συμβαίνουν τα εξής:
1. Μικρή ποσότητα ημιένυδρου θειικού ασβεστίου διαλύεται στο νερό μίξης.
2. Το διαλυμένο ημιένυδρο θειικό ασβέστιο αντιδρά με νερό και σχηματίζει διένυδρο θειικό ασβέστιο.
3. Η διαλυτότητα του διένυδρου θειικού ασβεστίου είναι πολύ μικρότερη από εκείνη του ημιένυδρου και, επομένως, το σχηματισμένο διένυδρο θειικό ασβέστιο βρίσκεται μέσα σε ένα υπερκορεσμένο διάλυμα.
4. Επειδή όλα τα υπερκορεσμένα διαλύματα βρίσκονται σε ασταθή κατάσταση, οι κρύσταλλοι του διένυδρου θειικού ασβεστίου κατακρημνίζονται έξω από το διάλυμα, ώστε το διάλυμα να έρθει στη σταθερή κατάσταση του κορεσμού.
5. Καθώς το διένυδρο θειικό ασβέστιο κατακρημνίζεται έξω από το διάλυμα, περισσότερο ημιένυδρο θειικό ασβέστιο διαλύεται και επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία, έως ότου όλο το ημιένυδρο μετατραπεί σε διένυδρο.

Με άλλα λόγια, η διαφορά διαλυτότητας μεταξύ διένυδρου θειικού ασβεστίου και ημιένυδρου είναι εκείνη που προκαλεί την πήξη αυτών των υλικών.
Λαμβάνοντας υπ' όψη τις πρόοδους που έγιναν στη Χημεία από την εποχή του van't Hoff έως σήμερα, η εξήγηση της κρυσταλλικής θεωρίας, αν και βασικά σωστή, δεν μπορεί να είναι πια παραδεκτή στην αρχική της μορφή. Για παράδειγμα, σύμφωνα με τον van't Hoff, το ημιένυδρο θειικό ασβέστιο διαλύεται στο νερό και κατόπιν το διαλυμένο ημιένυδρο θειικό ασβέστιο αντιδρά με νερό για να σχηματίσει διένυδρο θειικό ασβέστιο.
Σήμερα, είναι γνωστό, ότι ούτε το ημιένυδρο θειικό ασβέστιο, ούτε το διένυδρο μπορούν να υπάρξουν στο διαλυμένο στάδιο. Σε μια τέτοια κατάσταση είναι παραδεκτό, ότι μπορούν να υπάρξουν μόνον ιόντα ασβεστίου και θείου και πιθανόν διάφορα σύμπλοκα μεταξύ αυτών των ουσιών και του νερού, αλλά όχι διαλυμένο ημιένυδρο ή διένυδρο θειικό ασβέστιο.
Το διένυδρο θειικό ασβέστιο που παράγεται καθιζάνει, αφού είναι λιγότερο διαλυτό

από το ημιένυδρο θειικό ασβέστιο. Αν λοιπόν υποτεθεί, ότι κατά την πήξη υπάρχουν δύο κέντρα, ένα διάλυσης το οποίο δημιουργείται γύρω από την ημιένυδρη μορφή και ένα καθίζησης που δημιουργείται γύρω από τη διένυδρη μορφή, τότε βγαίνει το συμπέρασμα ότι θα υπάρχει μια κίνηση από το κέντρο διάλυσης προς το κέντρο καθίζησης.

Η άποψη αυτή τεκμηριώνεται από την παρατήρηση, ότι η παραγωγή θειικού ασβεστίου είναι μεγαλύτερη γύρω από το κέντρο διάλυσης, παρά από το κέντρο καθίζησης. Με την υπόθεση αυτή και κατά την κρυσταλλική θεωρία, ίσως να μην δίνεται ολοκληρωμένη ερμηνεία στο φαινόμενο της πήξης της γύψου, αλλά μπορεί να δοθεί μια σχετική εξήγηση στις μεταβολές που παρατηρούνται κατά τη διάρκεια των χειρισμών, την ώρα της κατεργασίας και της πήξης του υλικού.

Και οι δύο παραπάνω θεωρίες έχουν αδύνατα σημεία, επειδή όμως πολλά χαρακτηριστικά της συμπεριφοράς της γύψου μπορούν να εξηγηθούν με την κρυσταλλική θεωρία, αυτή είναι και η επικρατέστερη.

11.4. Διαστολή πήξης

Όλα τα είδη γύψου εμφανίζουν μετά την πήξη τους μια γραμμική διαστολή, η οποία μπορεί να μετρηθεί. Σύμφωνα με την κρυσταλλική θεωρία, η διαστολή είναι το αποτέλεσμα της πίεσης που ασκούν οι κρύσταλλοι της γύψου ($CaSO_4.2H_2O$) κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής τους. Από την άλλη μεριά, σύμφωνα με την κολλοειδή θεωρία, η διαστολή πήξης προκαλείται από τη βαθμιαία αύξηση του gel, λόγω της απορρόφησης μέρους του νερού που χρησιμοποιήθηκε για τη μίξη.

Γεγονός πάντως είναι, ότι όλα τα είδη της γύψου παρουσιάζουν κάποια διαστολή όταν πήζουν. Το ποσοστό, όμως, αυτής της διαστολής διαφέρει από τον έναν τύπο γύψου στον άλλο.

Κάτω από κανονικές συνθήκες, η κοινή γύψος έχει γραμμική διαστολή 0.2% έως 0.3%, η σκληρή γύψος περίπου 0.08% έως 0.1% και η πολύ σκληρή γύψος μόνον 0.05% έως 0.07%.

Η διαστολή πήξης μπορεί να επηρεαστεί από τις συνθήκες παρασκευής της γύψου, καθώς επίσης και από την προσθήκη ορισμένων χημικών ουσιών.

Αύξηση του ρυθμού μίξης, αυξάνει τη διαστολή πήξης. Η αναλογία νερού και σκόνης έχει επίσης επίδραση στη διαστολή. Όσο λιγότερο νερό, τόσο μεγαλύτερη είναι η διαστολή πήξης, η οποία όμως στις σκληρές γύψους μπορεί να μετρηθεί μόνο σε ακραίες περιπτώσεις.

Η προσθήκη διαφόρων χημικών ουσιών επηρεάζει τη διαστολή πήξης, καθώς και ορισμένες από τις ιδιότητες της γύψου. Για παράδειγμα, η προσθήκη χλωριούχου νατρίου (NaCl) σε μικρή ποσότητα αυξάνει τη διαστολή πήξης, ενώ συγχρόνως ελαττώνει το χρόνο πήξης.

Η προσθήκη θειικού καλίου 4% ελαττώνει και τη διαστολή πήξης και το χρόνο πήξης, ενώ ταυτόχρονα μειώνει την αντοχή της σκληρυμένης γύψου. Η προσθήκη ορυκτής γύψου ή σκληρυμένου διένυδρου θειικού ασβεστίου επιταχύνει τη σκλήρυνση του πολτού και αυξάνει τη διαστολή.

Κατά τη χρησιμοποίηση της γύψου στην οδοντιατρική, έχει διαπιστωθεί ότι η διαστολή της γύψου αυξάνει περίπου κατά 15% σε αποτυπώματα με αλγινικό. Αντίθετα, σε αποτυπώματα με σιλικόνη παραμένει αμετάβλητη. Οι μάζες της σιλικόνης διαβρέχονται πιο δύσκολα από τον πολτό της γύψου, ενώ τα αλγινικά και οι πολυαιθέρες διαβρέχονται εύκολα.

11.5. Υγροσκοπική διαστολή

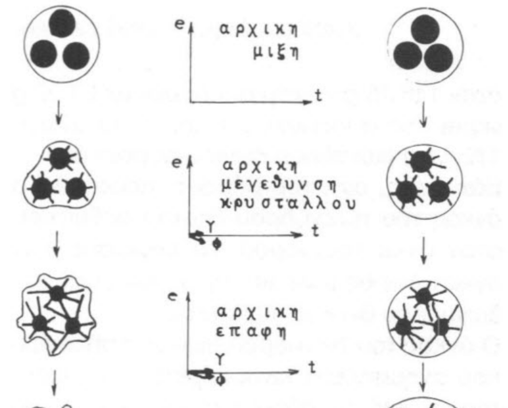
Όταν η γύψος πήζει μέσα σε νερό, η διαστολή πήξης είναι σχεδόν διπλάσια, απ' ό,τι όταν αυτή πήζει στον αέρα. Η διαστολή αυτή ονομάζεται υγροσκοπική διαστολή και έχει μεγάλη εφαρμογή στα πυροχώματα.

Η υγροσκοπική διαστολή, η οποία εμφανίζεται μαζί με τη διαστολή πήξης και από την οποία δεν μπορεί να χωριστεί χρονικά, είναι φαινόμενο φυσικό και οφείλεται στη δυνατότητα την οποία έχουν οι κρύσταλλοι της γύψου να αυξάνονται περισσότερο, όταν βρίσκονται μέσα στο νερό.

Στην εικόνα 11.1. δίνεται σχηματικά η εξήγηση του φαινόμενου. Όταν οι κρύσταλλοι αρχίζουν να σχηματίζονται (πήξη στον αέρα), το νερό το οποίο βρίσκεται ανάμεσά τους ελαττώνεται και οι νεοσχηματισμένοι κρύσταλλοι έλκονται ο ένας από τον άλλο, λόγω της επιφανειακής τάσης του νερού. Παράλληλα, το μέγεθός τους αυξάνεται, επειδή προσροφούν νερό. Η έλξη αυτή γίνεται μεγαλύτερη όσο το νερό ελαττώνεται, μέχρις ότου οι κρύσταλλοι έρθουν σε επαφή μεταξύ τους. Η επαφή των κρυστάλλων και η αυξημένη επιφανειακή τάση του νερού, εμποδίζουν τη συνέχιση της διαστολής όλης της μάζας του υλικού. Όταν η αντίδραση πήξης γίνεται ενώ υπάρχει περίσσεια νερού, το νερό που απορροφούν οι κρύσταλλοι αναπληρώνεται, η δε επιφανειακή τάση του νερού μένει σταθερή. Έτσι, οι κρύσταλλοι δεν έλκονται μεταξύ τους και έχουν μεγαλύτερο χώρο για να αυξηθούν, μέχρις ότου να πλησιάσει ο ένας τον άλλο.

Η υγροσκοπική διαστολή εμφανίζεται σε όλα τα είδη της γύψου και είναι ανάλογη με τη διαστολή πήξης στον αέρα. Παρατηρείται, δηλαδή, μεγαλύτερη τιμή υγροσκοπικής διαστολής στην κοινή γύψο, από εκείνη την οποία εμφανίζει η σκληρή ή η υπέρσκληρη.

Η υγροσκοπική διαστολή επηρεάζεται από τους ίδιους παράγοντες, από τους οποίους επηρεάζεται και η διαστολή πήξης στον αέρα. Έτσι, η αναλογία νερού – σκόνης, καθώς και η έντονη και παρατεταμένη ανάμιξη αυξάνουν την υγροσκοπική διαστολή. Επίσης, μεγάλη σημασία έχει η ποσότητα του νερού που διατίθεται για την υγροσκοπική διαστολή, καθώς και η χρονική στιγμή που θα έρθει σε επαφή η γύψος με το νερό. Αν επιδιώκεται μεγάλη υγροσκοπική διαστολή, θα πρέπει η μάζα της γύψου να έρθει σε επαφή με το νερό πριν αρχίσει η πήξη της, γιατί αλλιώς οι κρύσταλλοι θα έχουν αρχίσει να συμπλέκονται, λόγω της



Εικ. 11.1. Σχηματική παράσταση της διαστολής της γύψου. Α. Διαστολή πήξης, Β. Υγροσκοπική διαστολή. (Skinner).

αμοιβαίας έλξης τους. Η υγροσκοπική διαστολή μπορεί να ελεγχθεί με την ποσότητα του παρεχόμενου νερού. Αν το νερό είναι λίγο, τότε θα εκδηλωθεί και μικρή διαστολή.

11.6. Ογκομετρική συστολή

Θεωρητικά, το ημιένυδρο θειικό ασβέστιο συστέλλεται ογκομετρικά κατά τη διάρκεια της πήξης. Εν τούτοις, μπορεί πειραματικά να αποδειχτεί, ότι όλα τα είδη της γύψου διαστέλλονται γραμμικά κατά την πήξη. Σύμφωνα με την εξίσωση,

$$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O + 1\frac{1}{2} H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 3900 \text{ cal/mol}$$

όταν 145.15 g γύψου αντιδρούν με 27.02 g νερού, το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή 172.17 g διένυδρου θειικού ασβεστίου.

Εάν όμως, αντί του βάρους, προστεθεί ο όγκος του ημιένυδρου θειικού ασβεστίου στον όγκο του νερού, το άθροισμα των όγκων δεν θα είναι ίσο προς τον όγκο του διένυδρου θειικού ασβεστίου.

Ο όγκος του διένυδρου θειικού ασβεστίου που σχηματίζεται είναι περίπου 7% μικρότερος, από το άθροισμα των όγκων του ημιένυδρου θειικού ασβεστίου και του νερού. Στην πράξη, εν τούτοις, αντί της συστολής 7% εμφανίζεται γραμμική διαστολή γύρω στο 0.2% - 0.3%.

Το γεγονός, ότι η συστολή της γύψου δεν είναι εμφανής, δε σημαίνει ότι είναι και ανύπαρκτη. Λόγω της γραμμικής διαστολής, που προκαλείται από την ανάπτυξη των κρυστάλλων του διένυδρου θειικού ασβεστίου και μιας ταυτόχρονης πραγματικής ογκομετρικής συστολής του διένυδρου θειικού ασβεστίου, τα υλικά αυτά είναι πορώδη όταν πήζουν.

11.7. Χρόνος πήξης

Το χρονικό διάστημα, το οποίο απαιτείται για να ολοκληρωθεί η χημική αντίδραση της ημιένυδρης μορφής της γύψου με το νερό και να σχηματιστεί η διένυδρη μορφή λέγεται χρόνος πήξης.

Η γνώση του χρόνου πήξης της γύψου έχει μεγάλη σημασία από πρακτικής πλευράς και είναι ένα από τα σημεία στα οποία πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή.

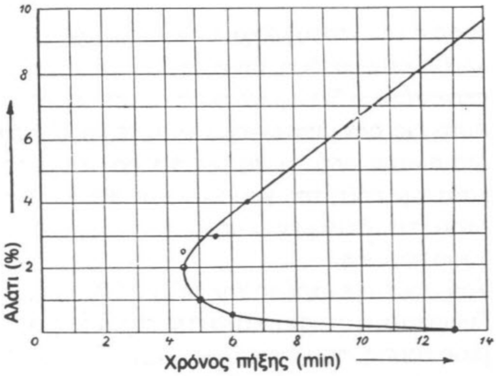
Σε όλα τα είδη γύψου, η ταχύτητα πήξης μπορεί να επηρεαστεί από τους ακόλουθους παράγοντες:

1. Από προσθήκες ξένων ουσιών.

Π.χ. το αλάτι και το θειικό κάλιο επιταχύνουν την πήξη. Όμως, ενώ το K_2SO_4 επιταχύνει την αντίδραση σε οποιαδήποτε αναλογία, το NaCl πάνω από μια ορισμένη ποσότητα επιβραδύνει την πήξη (Εικ. 11.2.).

Το NaCl δρα ως επιβραδυντής, όταν προστίθεται σε ποσοστό πάνω από 2 - 4%, ενώ κάτω από το ποσοστό αυτό η δράση του είναι επιταχυντική. Αυτό συμβαίνει, επειδή το NaCl σε χαμηλή συγκέντρωση αυξάνει το ρυθμό με τον οποίο το ημιένυδρο $CaSO_4$ εισέρχεται στο διάλυμα, με αποτέλεσμα τη γρήγορη αύξηση των κρυστάλλων του διένυδρου θειικού ασβεστίου. Όταν, όμως, η συγκέντρωση του NaCl είναι μεγάλη, μετά από το αρχικό στάδιο το υπόλοιπο νερό γίνεται υπέρκορο σε NaCl. Έτσι, οι κρύσταλλοι του NaCl εναποτίθενται στους πυρήνες κρυστάλλωσης και η κρυστάλλωση του $CaSO_4$ καθυστερεί.

Ουσίες που χρησιμοποιούνται για να επιβραδύνουν την πήξη της γύψου είναι το Na_2CO_3, το K_2CO_3 και ο βόρακας, ο οποίος σε οποιαδήποτε ποσότητα επιβραδύνει την πήξη της γύψου. Ποσότητα βόρακα 2% μπορεί να καθυστερήσει την πήξη μέχρι και 10 ώρες. Η προσθήκη του βόρακα έχει

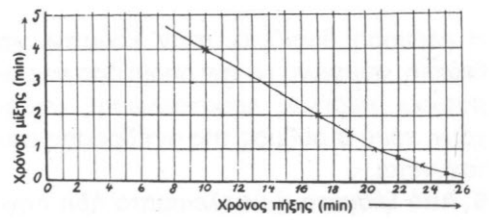


Εικ. 11.2. Επίδραση της προσθήκης αλατιού (% στο νερό μίξης) στην ταχύτητα πήξης της γύψου. Ποσότητα πάνω από 2% επιβραδύνει την πήξη. (Knischewski / Grosse.)

επίσης σαν συνέπεια, την αύξηση της σκληρότητας και τη μείωση της διαστολής της γύψου.

2. Από το χρόνο και τον τρόπο μίξης.
Όσο περισσότερο διαρκεί η μίξη και όσο εντονότερη είναι, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα γύψου διαλύεται και τόσο πιο γρήγορα γίνεται η πήξη (Εικ. 11.3.).
Η γρήγορη και παρατεταμένη μίξη του πολτού δημιουργεί περισσότερους πυρήνες κρυστάλλωσης, επειδή κατά την μίξη, οι ήδη υπάρχοντες πυρήνες διασπώνται, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μεγαλύτερος αριθμός, άρα και γρηγορότερη πήξη.

3. Από τη θερμοκρασία του νερού.
Η θερμοκρασία του νερού έχει επίδραση στο χρόνο πήξης της γύψου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 30°C αυξάνεται η κινητικότητα των ιόντων, η αντίδραση γίνεται πιο γρήγορη και η γύψος πήζει γρηγορότερα κατά λίγα λεπτά. Αν το νερό έχει θερμοκρασία πάνω από τους 50°C, ο χρόνος πήξης της γύψου αυξάνεται σταδιακά, ενώ στους 100°C η πήξη αναστέλλεται, γιατί η διαλυτότητα του ημιένυδρου θειικού ασβεστίου είναι πολύ μικρή.



Εικ. 11.3. Επίδραση του χρόνου μίξης στην ταχύτητα πήξης της γύψου (συμπεριλαμβανομένου και του χρόνου μίξης).
Χρόνος μίξης 3/4 min, χρόνος πήξης 22 min.
Χρόνος μίξης 2 min, χρόνος πήξης 17 min.
Χρόνος μίξης 4 min, χρόνος πήξης 10 min.
(Knischewski / Grosse.)

4. Από την ποιότητα της γύψου.
Όσο πιο τέλεια έχει γίνει η μετατροπή του διένυδρου θειικού ασβεστίου σε ημιένυδρο, τόσο πιο γρήγορα γίνεται η πήξη. Η υγρασία επιβραδύνει την πήξη.

5. Από την ποσότητα του νερού.
Η αναλογία νερού – σκόνης είναι ένας βασικός παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την πήξη του υλικού. Όσο λιγότερο νερό έχει το μίγμα, τόσο γρηγορότερα πήζει (Πίν. 11.1.).

Πίνακας 11.1. Η επίδραση της αναλογίας νερού / σκόνης στο χρόνο πήξης των διαφόρων μορφών γύψου.

Υλικό	Αναλογία νερού / σκόνης	Χρόνος πήξης min
Κοινή γύψος	0.45	8
	0.50	11
	0.55	14
Σκληρή γύψος	0.27	4
	0.30	7
	0.33	8
Υπέρσκληρη γύψος	0.22	5
	0.24	7
	0.26	9

Η εξήγηση βασίζεται στην κρυσταλλική θεωρία, σύμφωνα με την οποία όσο περισσότεροι πυρήνες κρυστάλλωσης υπάρχουν, τόσο ο ρυθμός της αντίδρασης επιταχύνεται.

6. Από ξέσματα ή υπολείμματα ήδη πηγμένης γύψου, τα οποία έχουν παραμείνει στο μπώλ ή τη σπάθη.

Προσθήκη π.χ. 0.5% διένυδρου θειικού ασβεστίου συντομεύει το χρόνο πήξης στο μισό.

Τα κολλοειδή διαλύματα όπως το αίμα, το σάλιο, το αλγινικό νάτριο ή το άγαρ, όταν έρθουν σε επαφή με τη γύψο καθυστερούν την πήξη της, γιατί απορροφούμενα στους πυρήνες κρυστάλλωσης εμποδίζουν τη διάλυση του θειικού ασβεστίου. Εκτός από αυτό, δημιουργούν εύθρυπτη και ανώμαλη επιφάνεια στη γύψο. Για το λόγο αυτό, τα αποτυπώματα πρέπει να ξεπλένονται καλά, ώστε να απομακρύνονται όλες οι ξένες ουσίες από την επιφάνειά τους και μετά να στεγνώνονται, όχι όμως μέχρι τέλειας αφυδάτωσης.

Ο χρόνος πήξης μπορεί να αυξηθεί, αν το δοχείο μέσα στο οποίο βρίσκεται η σκόνη μείνει ανοιχτό, οπότε η γύψος απορροφά υγρασία από το περιβάλλον και έτσι παρατείνεται η πήξη. Η τάση αυτή της γύψου να απορροφά υγρασία από το περιβάλλον, έχει σαν αποτέλεσμα την ενυδάτωση των κρυστάλλων και τη δημιουργία μικροσκοπικών κρυστάλλων γύψου, οι οποίοι καλύπτουν τα μόρια της σκόνης, με αποτέλεσμα αυτή να έρχεται σε επαφή με το νερό αρκετά δύσκολα. Γι' αυτό, η γύψος πρέπει να φυλάγεται σε δοχεία ερμητικά κλεισμένα.

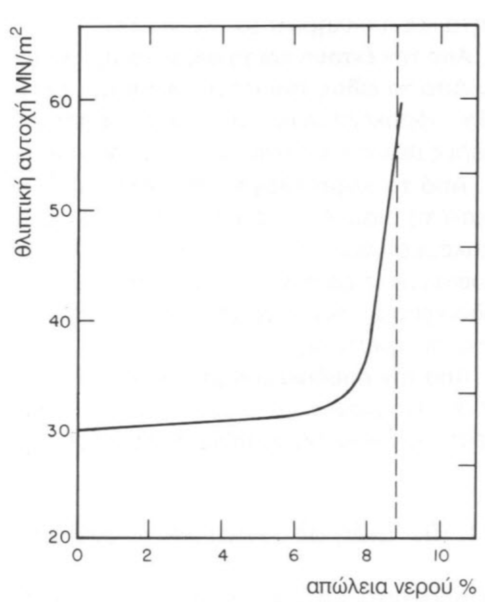
Στο εργαστήριο, ο χρόνος πήξης της γύψου δεν πρέπει να ρυθμίζεται με διάφορες προσθήκες, γιατί, καθώς δεν είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός της ποσότητας των προσθέτων, η ποιότητα της γύψου χειροτερεύει. Αντίθετα, η ποιότητα της γύψου δεν επηρεάζεται από τη θερμοκρασία του νερού μίξης. Εν τούτοις πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη, ότι το κρύο νερό περιέχει περισσότερο διαλυμένο αέρα απ' ότι το ζεστό. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, όταν το κρύο νερό ζεσταίνεται από τη θερμότητα που εκλύεται κατά την πήξη της γύψου, να αποβάλλει ένα μέρος του διαλυμένου αέρα, κάνοντας έτσι τη γύψο πορώδη.

Σαν σημείο έναρξης της πήξης της γύψου θεωρείται η στιγμή, κατά την οποία τα χείλη μιας τομής, που έγιναν με μαχαιρίδιο μέσα στον πολτό της γύψου, δεν επανασυγκολλώνται. Το τέλος της πήξης σημειώνεται με την εμφάνιση της μέγιστης θερμοκρασίας (40°C). Στο σημείο αυτό δεν εμφανίζεται πια παραμόρφωση, όταν πιέσουμε τη γύψο με το δάχτυλο.

11.8. Μηχανικές ιδιότητες

Καθώς η γύψος πήζει, μεταξύ των κρυστάλλων υπάρχουν κενά τα οποία είναι γεμάτα με νερό. Αυτή η ποσότητα νερού, η οποία προέρχεται από το νερό που περίσσεψε από την ανάμιξη, επηρεάζει πολύ τις μηχανικές ιδιότητες της γύψου. Όσο περνάει ο χρόνος το νερό εξατμίζεται (Εικ. 11.4.), οι ιδιότητες της γύψου βελτιώνονται, για να φτάσουν τη μέγιστη τιμή τους σε εφτά ημέρες (σε συνθήκες δωματίου).

Οι τιμές αντοχής στη θλίψη μια ώρα μετά την πήξη, είναι για την κοινή γύψο 1800 psi, για τη σκληρή 4500 psi και για την υπέρσκληρη 6500 psi. Η διαφορά στην αντοχή στη θλίψη των α- και β- μορφών της γύψου δεν οφείλεται μόνο στη διαφορά των κρυστάλλων, αλλά και στο γεγονός ότι χρειάζονται λιγότερο νερό κατά την μίξη τους, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται πυκνότερη και πιο συμπαγής μάζα στη σκληρή και την υπέρσκληρη, με λιγότερους πόρους, άρα και μεγαλύτερη αντοχή στη θλίψη.



Εικ. 11.4. Αύξηση της αντοχής στη θλίψη της γύψου σε σχέση με την απώλεια νερού. (Craig).

Σε όλα τα είδη της γύψου η αναλογία νερού-σκόνης, καθώς και ο χρόνος μίξης επηρεάζουν τις τιμές αντοχής στη θλίψη. Λίγο νερό και πολλή σκόνη δίνουν ανθεκτικό υλικό.

Έχει βρεθεί, ότι αν η αναλογία νερού - σκόνης είναι η ίδια για την κοινή, τη σκληρή και την υπέρσκληρη γύψο, οι τιμές θλίψης είναι περίπου οι ίδιες.

Οι μεγαλύτερες τιμές αντοχής στη θλίψη παρατηρούνται, όπως βλέπουμε στον πίνακα 11.2., αν η αναλογία νερού - σκόνης είναι για την κοινή 0,45, για τη σκληρή 0,27 και για την υπέρσκληρη μορφή της γύψου 0,22.

Η σκληρότητα της επιφάνειας της πηγμένης γύψου έχει άμεση και ανάλογη σχέση με την αντοχή της και επηρεάζεται από τους ίδιους παράγοντες που επηρεάζεται και η αντοχή στη θλίψη. Γι' αυτό και η

Πίνακας 11.2. Η επίδραση της αναλογίας νερού/σκόνης στην αντοχή στη θλίψη των τριών μορφών γύψου.

Υλικό	Αναλογία νερού / σκόνης	Αντοχή στη θλίψη
Κοινή γύψος	0.45	1800
	0.50	1600
	0.55	1300
Σκληρή γύψος	0.27	4500
	0.30	3000
	0.50	1550
Υπέρσκληρη	0.22	6500
γύψος	0.30	3100
	0.50	1550

σκληρότητα αυξάνεται με το χρόνο, εξαιτίας της εξάτμισης του νερού που περιέχει η πηγμένη γύψος.

Η αντοχή στον εφελκυσμό επηρεάζεται λιγότερο από την αναλογία νερού - σκόνης, απ' ό,τι η αντοχή στη θλίψη. Όμως και σ' αυτή την περίπτωση, η νωπή γύψος είναι λιγότερο ανθεκτική από τη στεγνή. Έτσι, η αντοχή στον εφελκυσμό αυξάνεται 2 ή και 3 φορές, καθώς η περίσσεια του νερού εξατμίζεται με το χρόνο.

Τις υψηλότερες τιμές αντοχής στον εφελκυσμό έχει η υπέρσκληρη γύψος και τις μικρότερες η κοινή, με αντοχή περίπου ίση με το μισό της σκληρής.

Οι τιμές αντοχής στον εφελκυσμό είναι μικρότερες για όλα τα είδη της γύψου, απ' ό,τι οι τιμές της αντοχής στη θλίψη. Οι επιταχυντές ή επιβραδυντές πήξης μειώνουν την αντοχή στον εφελκυσμό.

Η αντοχή στον εφελκυσμό ενδιαφέρει, επειδή κατά την απόσπαση των εκμαγείων από το αποτύπωμα, αναπτύσσονται στη γύψο εφελκυστικές τάσεις.

11.9. Η αντοχή της σκληρυμένης γύψου

Η αντοχή της σκληρυμένης, στεγνής, γύψου είναι ευθέως ανάλογη με την πυκνότητά της και, κατά συνέπεια, εξαρτάται από τους πόρους ή από τη σχέση νερού και σκόνης. Το ορυκτό διένυδρο θειικό ασβέστιο διαφέρει σημαντικά σε πυκνότητα ,από τη διένυδρη μορφή της σκληρυμένης γύψου. Η πυκνότητα της ορυκτής γύψου είναι 2,3 g/cm^3, ενώ εκείνη του επανασκληρυμένου διένυδρου θειικού ασβεστίου μπορεί να κυμαίνεται, ανάλογα με το νερό της μίξης, από 0,5 έως 1,6 g/cm^3. Το επιπλέον νερό, το οποίο είναι απαραίτητο για τη ρευστότητα του μίγματος, απομένει μετά την επανυδάτωση σε ελεύθερη, μεσοκρυσταλλική μορφή και εξατμίζεται. Αποτέλεσμα αυτής της εξάτμισης, είναι η δημιουργία κενών χώρων ή πόρων στην κρυσταλλωμένη γύψο.

Η αντοχή της σκληρυμένης γύψου εξαρτάται, όχι μόνο από τους πόρους, αλλά και από τα πρόσθετα και από την υγρή ή στεγνή εναποθήκευση. Η αντοχή δεν εξαρτάται από την ηλικία της γύψου, αλλά από την περιεκτικότητά της σε υγρασία, δηλαδή από το βαθμό αφυδάτωσης. Σκληρυμένα γύψινα εκμαγεία, που περιέχουν περισσότερο από 5% υγρασία έχουν τη μισή μόνο αντοχή από τα στεγνά εκμαγεία. Η αποθήκευση υπό συνθήκες μόνιμης υγρασίας μειώνει την αντοχή.

Η σκληρότητα της γύψου αυξάνει με το χρόνο. Η ορυκτή γύψος επιτυγχάνει την τελική της σκληρότητα σε έξι ημέρες, ενώ η χημική σε τέσσερις ημέρες.

Η σκληρότητα και η αντοχή της γύψου εξαρτώνται από ορισμένους παράγοντες, όπως:

1. Από τη σχέση νερού και σκόνης. Όσο λιγότερο νερό, τόσο μεγαλύτερη η πυκνότητα και η σκληρότητα της γύψου.

2. Από την ένταση και τη διάρκεια της μίξης.

3. Από το είδος του αποτυπωτικού υλικού. Π.χ. υδροκολλοειδή, σιλικόνες και πολυαιθέρες μειώνουν τη σκληρότητα της γύψου.

4. Από το κλιματολογικό περιβάλλον. Εάν, κατά τη διάρκεια της πήξης μέσα σε ελαστικομερή αποτυπωτικά υλικά, η γύψος καλυφτεί με υγρό πανί ή τοποθετηθεί μέσα σε υδροφόρα, δεν παρατηρείται ελάττωση της σκληρότητας.

5. Από την αποθήκευση μετά από την πήξη. Η αντοχή μειώνεται, όταν η γύψος αποθηκευτεί σε χώρους με μόνιμη υγρασία.

11.10. Είδη οδοντιατρικής γύψου

Η οδοντιατρική γύψος ταξινομείται, σύμφωνα με τις διάφορες προδιαγραφές (DIN 13911, ISO πρόταση, ADA) σε 4 κατηγορίες, όπως φαίνεται στον πίνακα 11.3.

Η αποτυπωτική γύψος (κατηγορία 1), χρησιμοποιείται κυρίως για τη λήψη αποτυπωμάτων ολικών οδοντοστοιχιών, σαν μήτρα (κλειδί) για την επανατοποθέτηση στην αρχική τους θέση μεμονωμένων κομματιών γέφυρας, προκειμένου αυτά στη συνέχεια να συγκολληθούν εκτός στόματος και για ενδοστοματικές καταγραφές.

Η γύψος που χρησιμοποιείται για λήψη αποτυπωμάτων είναι γύψος των Παρισίων, που περιέχει διάφορα έκδοχα, όπως: χρώμα, διορθωτικά γεύσης, επιταχυντές πήξης και ουσίες που ελαττώνουν τη σκληρότητα της γύψου, όπως π.χ. το τάλκ.

Η ακρίβεια των γύψινων αποτυπωμάτων οφείλεται στο γεγονός ότι, κατά την κρυστάλλωση της γύψου, το υλικό διαστέλλεται λίγο, εισδύοντας έτσι και στις παραμικρές εσοχές, αποδίδοντας πιστά τις λεπτομέρειες. Τα γύψινα αποτυπώματα συγκαταλέγονται ανάμεσα στα πιστότερα αποτυ-

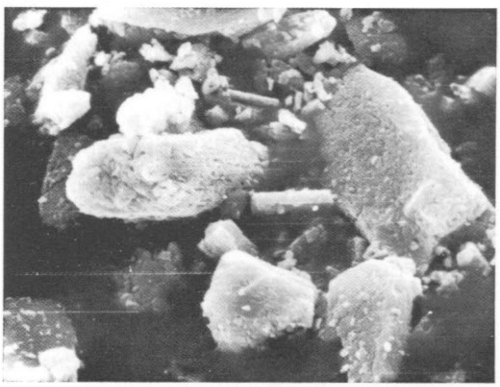
Πίνακας 11.3. Κατάταξη των ειδών οδοντιατρικής γύψου.

Ονομασία	DIN 13911	ADA 25
Κατηγορία 1	Αποτυπωτική γύψος	Αποτυπωτική γύψος
Κατηγορία 2	Κοινή γύψος	Γύψος εκμαγείων
Κατηγορία 3	Σκληρή γύψος	Οδοντιατρική λίθος
Κατηγορία 4	Υπέρσκληρη γύψος	Οδοντιατρική λίθος(μεγάλης αντοχής)

πώματα και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα στο παρελθόν, ιδιαίτερα για την κατασκευή ολικών οδοντοστοιχιών. Το κύριο μειονέκτημα των γύψινων αποτυπωμάτων είναι ότι, συχνά κατά την αφαίρεσή τους από το στόμα σπάζουν και χρειάζονται συναρμολόγηση, γι' αυτό και η χρησιμοποίησή τους σήμερα είναι πολύ περιορισμένη.

Η κοινή γύψος (κατηγορία 2) ή γύψος των Παρισίων, παρασκευάζεται με την πιο φτηνή μέθοδο, της ξηρής καύσης και συνήθως σε ανοιχτά δοχεία, σε θερμοκρασία 110° - 120°C. Κατά το μεγαλύτερο μέρος της αποτελείται από κρυστάλλους β- ημιένυδρου θειικού ασβεστίου (Εικ. 11.5.). Οι κρύσταλλοι αυτοί δημιουργούνται κατά την παρασκευή της κοινής γύψου, είναι πορώδεις και έχουν κάπως ακανόνιστο σχήμα. Η κοινή γύψος έχει μειωμένες μηχανικές ιδιότητες, μεγάλη διαστολή και γι' αυτό χρησιμοποιείται σήμερα σε δευτερεύουσες εργασίες, όπως π.χ. η ανάρτηση εκμαγείων στον αρθρωτήρα.

Η σκληρή γύψος (κατηγορία 3), παρασκευάζεται όταν η ορυκτή γύψος θερμανθεί στους 125°C, κάτω από πίεση υδρατμών, μέσα σε αυτόκαυστο. Αποτελείται κυρίως από κρυστάλλους α- ημιένυδρου θειικού ασβεστίου (Εικ. 11.6.), οι οποίοι είναι περισσότερο συμπαγείς και κανονικοί από τους κρυστάλλους του β- ημιένυδρου θειικού ασβεστίου. Η γύψος αυτή εμφανίζει μεγαλύτερη πυκνότητα από την κοινή γύψο. Με την προσθήκη στυπτηρίας, πυριτικών κονιών (έως 5% περίπου) και άλλων ουσιών, μπορεί να αυξηθεί η σκληρότητά της ακόμη περισσότερο.



Εικ. 11.5. Κρύσταλλοι β–ημιένυδρου θειικού ασβεστίου, 2000 x.



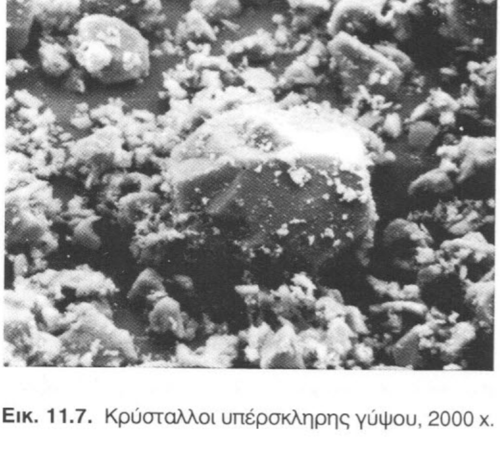
Εικ. 11.6. Κρύσταλλοι α–ημιένυδρου θειικού ασβεστίου, 2000 x.

Η σκληρή γύψος είναι περισσότερο διαλυτή από την κοινή γύψο και έτσι χρειάζεται λιγότερο νερό κατά τη μίξη. Επειδή η απαιτούμενη αναλογία νερού και σκόνης διαφέρει ανάμεσα στην απλή γύψο και τις σκληρές γύψους, δεν επιτρέπεται η ανάμιξη διαφορετικών ειδών γύψου, γιατί θα οδηγήσει σίγουρα σε ένα τελικό προϊόν μειωμένης ποιότητας.

Το είδος αυτό της γύψου χρησιμοποιείται στην κατασκευή εκμαγείων μελέτης, στον εγκιβωτισμό οδοντοστοιχιών κ.λπ.

Η υπέρσκληρη γύψος (κατηγορία 4), παρασκευάζεται με βρασμό της ορυκτής γύψου μέσα σε διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου 30%. Μετά το βρασμό, αφαιρείται από το διάλυμα το χλωριούχο ασβέστιο και, στη συνέχεια, το ημιένυδρο θειικό ασβέστιο που δημιουργήθηκε λειοτριβείται και ξηραίνεται. Αποτελείται κυρίως από κρυστάλλους α- ημιένυδρου θειικού ασβεστίου, οι οποίοι είναι περισσότερο συμπαγείς και κανονικοί. Η γύψος που σχηματίζεται με τον τρόπο αυτό, είναι η πιο ισχυρή από τους τέσσερις τύπους (Εικ. 11.7.).

Η γύψος αυτή χρησιμοποιείται για την κατασκευή κινητών κολοβωμάτων, εκμαγείων



Εικ. 11.7. Κρύσταλλοι υπέρσκληρης γύψου, 2000 x.

εργασίας και γενικά για κατασκευές, στις οποίες απαιτείται μεγάλη πιστότητα και μεγάλη σκληρότητα.

Η σκληρή και η υπέρσκληρη γύψος λέγεται και γύψος α- ημιένυδρης μορφής. Πρέπει να τονιστεί, ότι οι διαφορές ανάμεσα στην α- και β- ημιένυδρη μορφή της γύψου δεν οφείλονται σε διαφορές φάσεων της χημικής σύστασης των κόκκων, αλλά σε διαφορές οι οποίες αναφέρονται μόνο στο μέγεθος, την επιφάνεια και την τελειότητα του σχήματος των κρυστάλλων.

11.11. Οδοντιατρικές απαιτήσεις

Η σταθερότητα του όγκου των γύψινων εκμαγείων αποτελεί μια από τις σπουδαιότερες απαιτήσεις, για την κατασκευή οδοντιατρικών εργασιών ακριβείας. Το υλικό δεν πρέπει να εμφανίζει ούτε διαστολή ούτε συστολή κατά την επεξεργασία, την κρυστάλλωση και τη σκλήρυνση.

Απαιτείται, επίσης, πολύ καλή ρευστότητα (ικανότητα ροής) στην πλαστική φάση, χρόνος πήξης αρκετός, αλλά όχι μεγαλύτερος από 30 λεπτά, και ακρίβεια στην απόδοση των λεπτομερειών. Ακόμα, το υλικό πρέπει να μην υφίσταται δυσμενείς επιδράσεις από την επαφή με τα αποτυπωτικά υλικά και να δίνει λεία και χωρίς πόρους επιφάνεια μετά από την πήξη.

Η σκληρότητα και η αντοχή της γύψου στην κάμψη πρέπει να εμφανίζονται ικανοποιητικές, κατά τις διάφορες οδοντιατρικές εργασίες και, τέλος, στην ατοξική σκόνη της γύψου, δεν πρέπει να προστίθενται ουσίες που να βάζουν σε κίνδυνο όσους ασχολούνται μ' αυτή.

Το ελάχιστο των απαιτήσεων των διαφόρων κατηγοριών οδοντιατρικής γύψου, ως προς τις φυσικές τους ιδιότητες, φαίνεται στον πίνακα 11.4.

Πίνακας 11.4. Το ελάχιστο των απαιτήσεων από τα διάφορα είδη οδοντιατρικής γύψου.

Ονομασία	Γραμμική διαστολή % μετά από 2 h	Αντοχή στην κάμψη μετά από 24 h, N/mm^2	Αντοχή στη θλίψη μετά από 24 h, N/mm^2	Σκληρότητα μετά από 24h, N/mm^2
Κατηγορία 1		Καμιά ειδική τιμή		
Κατηγορία 2	0.30 μέγιστη	4 ελάχιστη	14 ελάχιστη	20 ελάχιστη
Κατηγορία 3	0.20 μέγιστη	6 ελάχιστη	25 ελάχιστη	70 ελάχιστη
Κατηγορία 4	0.15 μέγιστη	7 ελάχιστη	35 ελάχιστη	120 ελάχιστη

11.12. Επεξεργασία της οδοντιατρικής γύψου

Η οδοντιατρική γύψος πρέπει να αποθηκεύεται σε περιβάλλον με θερμοκρασία περίπου 23°C και υγρασία 50%. Στις παραπάνω συνθήκες, η γύψος μπορεί να διατηρηθεί, μέσα σε στεγανή συσκευασία, έως 2 χρόνια. Μετά από το άνοιγμα της συσκευασίας, το σκέπασμα πρέπει να ξανακλείνεται προσεκτικά, μετά από κάθε λήψη υλικού, ώστε η σκόνη της γύψου να μην προσλαμβάνει υγρασία από το περιβάλλον.

Τα εργαλεία που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της γύψου, όπως το μπώλ και η σπάθη, πρέπει να είναι οπωσδήποτε στεγνά και καθαρά, γιατί η γύψος αντιδρά εύκολα με τις διάφορες ανεπιθύμητες ουσίες. Υπολείμματα κρυσταλλωμένης γύψου στο μπώλ ή στη σπάθη μπορούν να μειώσουν το χρόνο πήξης και να αυξήσουν τη διαστολή.

Τα ηλεκτρικά μηχανήματα μίξης, που διαθέτουν κενό αέρος, εξοικονομούν χρόνο και εξασφαλίζουν καλή μίξη, μειώνοντας ταυτόχρονα τους πόρους μέσα στον πολτό της γύψου.

Κατά τη χρησιμοποίηση της κοινής γύψου, χρειάζονται συνήθως περίπου 45 ml νερού για κάθε 100 g σκόνης. Αντίθετα, κατά τη χρησιμοποίηση της σκληρής και της υπέρσκληρης γύψου (stone) πρέπει να ακολουθούνται οι οδηγίες του κατασκευαστή. Γενικά, για κάθε 100 g σκόνης απαιτούνται 30 ml νερού για τη σκληρή γύψο και 22 έως 24 ml νερού για την υπέρσκληρη γύψο.

Η υπολογισμένη ποσότητα γύψου ρίχνεται στο νερό λίγη - λίγη μέσα σε χρόνο 10 sec, ώστε να αποφεύγεται η έγκλειση φυσαλίδων. Στη συνέχεια, η σκόνη της γύψου πρέπει να αφεθεί να απορροφήσει το νερό τουλάχιστον για 20 sec. Παράταση του χρόνου αυτού έως 5 min δεν επηρεάζει το γύψινο πολτό. Εάν η μίξη γίνει σε συσκευή κενού αέρος, διαρκεί 30 sec, με αριθμό στροφών 320 - 360 το λεπτό. Όταν η μίξη γίνεται με το χέρι, η σπάθη πρέπει να εκτελεί 2 - 3 στροφές το δευτερόλεπτο.

Ο χρόνος μίξης εξαρτάται από την ποσότητα της γύψου και από την ένταση της μίξης, αλλά σε καμιά περίπτωση ο χρόνος μίξης δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 60 δευτερόλεπτα. Μεγαλύτερος χρόνος μίξης μπορεί να προκαλέσει θραύση των δημιουργούμενων κρυστάλλων και να χειροτερέψει τις μηχανικές ιδιότητες της γύψου.

11.13. Κατασκευή εκμαγείων

Ο πολτός της γύψου τοποθετείται κατά μικρές ποσότητες στην περιφέρεια του αποτυπώματος, το οποίο έχουμε τοποθετήσει πάνω σε δονητή. Έτσι, η γύψος ρέει μέσα στα εντυπώματα των δοντιών,

χωρίς να εγκλείει φυσαλίδες. Κατά τη διάρκεια πήξης της γύψου, το αποτύπωμα πρέπει να τοποθετείται με τις μύλες των δοντιών προς τα κάτω, ώστε καθώς τα βαριά συστατικά της γύψου κατακρημνίζονται, η σκληρότητα της μύλης των δοντιών του εκμαγείου να είναι μεγαλύτερη.

Το γεμισμένο με γύψο αποτύπωμα πρέπει να παραμένει, όσο διαρκεί η πήξη – δηλαδή επί 30 περίπου min – σε υγρασία περιβάλλοντος 100%. Με τον τρόπο αυτό, αποφεύγεται η μείωση της σκληρότητας της επιφάνειας της γύψου, λόγω της επαφής της με τις σιλικόνες, τους πολυαιθέρες και τα υδροκολλοειδή. Η παραμονή σε υγρασία μπορεί να εξασφαλιστεί με υδροφόρα ή με επικάλυψη του αποτυπώματος με βρεγμένο πανί.

Τα αποτυπώματα με αλγινικό, πριν από την τοποθέτηση του πολτού της γύψου, εμβαπτίζονται συνήθως για 1 min σε ένα σταθεροποιητή αλγινικού και ξεπλένονται έπειτα με νερό επί δύο δευτερόλεπτα.

Η αφαίρεση του γύψινου εκμαγείου από αποτυπώματα με υδροκολλοειδή, πρέπει να γίνεται το πολύ μετά από 30 έως 40 min, γιατί αλλοιώς το υδροκολλοειδές χάνει πολύ νερό κατά την επαφή του με τη γύψο και υπάρχει κίνδυνος να σπάσουν τα δόντια του εκμαγείου κατά την απομάκρυνση του αποτυπώματος. Τα εκμαγεία που έχουν κατασκευαστεί σε αποτυπώματα με ελαστικομερή, μπορούν να αφαιρεθούν και μετά από μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

Το γύψινο εκμαγείο επιτυγχάνει τη μεγαλύτερη σκληρότητά του, μετά από τέσσερις έως επτά ημέρες, αφού αποβάλλει το περίσσευμα του νερού που περιέχει.

Η διατήρηση του εκμαγείου σε νερό πάνω από δύο ώρες, μπορεί να αλλοιώσει τις λεπτομέρειες σε ορισμένα είδη γύψου. Αν η διατήρηση σε νερό είναι απαραίτητη, για τη μείωση της σκληρότητας του εκμαγείου, συνιστάται η χρησιμοποιήση ενός κορεσμένου διαλύματος θειικού ασβεστίου. Ένα τέτοιο διάλυμα μπορεί να παρασκευαστεί, με τοποθέτηση παλιών εκμαγείων σε νερό για 48 ώρες.

Τα υπολείμματα της γύψου, που παραμένουν σε οδοντοστοιχίες μετά τον πολυμερισμό τους, απομακρύνονται, αν οι οδοντοστοιχίες τοποθετηθούν σε υδατικό διάλυμα κιτρικού αμμωνίου, PH 8.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αδάμ Α.Κ.: Οδοντιατρικά υλικά. Εκδόσεις Γ. Παρισιάνος, Αθήνα, **1973.**

Albrecht W.: Aus den Ergebnissen der Versuche für die Gipsnormung Tonindustrie – Zeitung (TIZ).

Albrecht W.: Die Eigenschaften der Stuckgipse und Putzgipse und deren Prüfung. Vortag geh. auf d. IV. Generalvers. Euro – Gypsum Madrid, October **1964**.

Albrecht W.: Die Umwandlung von Gips und Anhydrit. Z. Zement – Kalk – Gips – 17: 463–466, **1964.**

American Dental Association (ADA): «Gypsum products» In. «Guide to dental materials» 1974–1975, 7th Edit., American Dental Association, S. 86–91, Chicago **1974**.

Andreas M.: Die Beeinflussung der Umwandlung des Gipses von Dihydrat in das Halbhydrat durch Salzzusätze mit verschiedener kationenwertigkeit. Dtsch. zahnärztl. Z. 17: 1037–1043, **1962**.

Buchanan A.S. and Worner M. K.: Changes in the composition and setting characteristics of

plaster of Paris on exposure to high humidity atmospheres J.Dent. Res. 24:65, **1945**.

Chassevent L.: Sur la mesure des variations de volume accompagnan le durcissement des pâtes de plâtre et d' eau. Comptes. rendus 225: 243–245, **1947**.

Chong J. A., Chong M.P. and Docking A.R.: The surface of gypsum cast in alginate impression. Dent. Pract. 16: 107, **1965**.

Cocagne J. et S. Manley.: Recherches sur le plâtre (plâtres amaigris et imper meabilisation du plâtre). Inst. technobat./ et trav. publ. Paris Circulaire F21, Febr. **1946**.

Combe E.C. and Smith D.C.: Some properties of gypsum plasters. Br. Dent. J. 117:237, **1964**.

Combe E.C. and D.C. Smith.: Improved stones for the Construction of Models and Dies. J. Dent. Res. 50: 897–901, **1971**.

Council on Dental Materials and Devices: New American Dental Association Specification No 25 dental gypsum products. JADA 84: 640, **1972**.

Deutsches Institut für Normung.: DIN 1168 Baugips 1975, DIN 13911. Zahnärztliche Werkstoffe Gips, **1976.**

Docking A.R.: Gypsum research in Australia: the setting process, Int. Dent. J. 15: 311, **1965**.

Docking A.R.: Some gypsum precipitates, Aust. Dent. J. 10: 428, **1965**.

Dreyer JØrgensen K.: Studies on the setting of plaster of Paris. Odont. T.61: 305–346, **1953**.

Earnshaw R. and Marls B.I.: The measurement of setting time of gypsum products. Aust. Dent. J. 9:17, **1964**.

Earnshaw R. and Smith D.C.: The tensile and compressive strenght of plaster and ston Aust. Dent. J. 11:415, **1966**.

Earnshaw R.: The consistency of gypsum products Aust. Dent. J. 18:33, **1973**.

Eberl J.J. and A.R. Ingram.: Process of making high strength plasters of Paris Ind. Eng. Chem. 41: 1061–1065, **1949**.

Eichner K.: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, Band I, A. Hüthig, Verlag, **1981**.

Gavazzi A.: Das gelatinöse Calcium–sulfat und das Abbinden des Gipses. Kolloid Zschr. 11: 196, **1912**.

Goto M., Molony B., Ridge M.J. and West G.W.: Forms of calsium sulfate hemidrate. Aust. J.Chem. 19:313, **1966**.

Hollenbach G.M. and Smith D.D.: A further investigation of the physical properties of hard gypsum. J. Calif. Dent. Assoc. 43:1, **1967**.

Καφούσιας Κ. Ν.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984.**

Knischewski/Grosse.: Werkstoffkunde Nichtmetalle, Verlag Neuer Merkur, München **1980**.

Lautzenschlager E.P. and Corbin F.: Investigation on the expansion of dental stones, J. Dent. Res. 48: 206, **1949**.

Mahler D.B.: Hardness and flow properties of gypsum materials J. Prosthet. Dent. 1: 188, **1951**.

Mahler D.B., Aspandeh K.: The volumetric contraction of dental gypsum materials on setting J. Dent. Res. 32:354 **1953**.

Mahler D.B., and Ady A.B.: An explanation for the hygroscopic expansion of dental gypsum products. J. Dent. Res. 39:578, **1960**.

Sanad M.E.E., Combe E.C. and Crant A.A.: The use of additives to improve the mechanical properties of gypsum products. J.Dent. Res. 61:808, **1982**.

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισιάνος Αθήνα **1988.**

Sunoo Y.G., Smith D.C., Skinner E.W.: The effect of accelerators and retarders on the setting and crystal structure of plaster, IADR Program and Abstracts, No M–7, **1961**.

Wirz J., Castagnola. L., Gilomen H.: Werkstoffliche Untersuchungen von dentalen Hart – und Spezialgipsen Schweizer Monatszeilitshrift für Zahnheilkunde 9/**1976**.

Worner H.K.: The effect of temperature on the rate of setting of plaster of Paris, J.Dent. Res. 23:305, **1944.**

12. Πυροχώματα

Σαν πυροχώματα χαρακτηρίζονται πυρίμαχα υλικά, τα οποία αποτελούνται βασικά από ορυκτές γαίες και χρησιμοποιούνται για την επένδυση κέρινων ή πλαστικών πρότυπων. Τα πρότυπα αυτά μετά από συγκεκριμένη επεξεργασία εξαχνώνονται, αφήνοντας μέσα στη μάζα του πυροχώματος ένα κενό, το οποίο στη συνέχεια γεμίζεται με ρευστό μέταλλο ή κράμα.

Η κατασκευή μεταλλικών εργασιών με τη μέθοδο αυτή, που περιλαμβάνει την κατασκευή κέρινου πρότυπου, την επένδυση του πρότυπου με κάποια πυρίμαχη ουσία, την απομάκρυνση του κέρινου πρότυπου με καύση και στη συνέχεια, την πλήρωση του κενού που δημιουργήθηκε με μέταλλο, ήταν γνωστή από παλιά και έβρισκε εφαρμογή στις καλές τέχνες.

Αποφασιστικής, όμως, σημασίας για τη μετέπειτα εξέλιξη των πυροχωμάτων, υπήρξε η κατασκευή χυτών οδοντιατρικών προσθέσεων, οι οποίες εφαρμόστηκαν για πρώτη φορά από τον B.F. Philbrook (1897). Η ουσιαστική πρακτική εφαρμογή των χυτών προσθέσεων χρονολογείται από την αρχή του αιώνα μας, με τις δημοσιεύσεις του Ollendorf (1904) και του Taggart (1907), ο οποίος μάλιστα επινόησε και δική του συσκευή χύτευσης.

Η προσπάθεια για την τελειοποίηση των χυτών εργασιών οδήγησε, όπως ήταν φυσικό, στην επιστημονική έρευνα πάνω στα πυροχώματα, η οποία αποσκοπούσε στο να τα κάνει κατάλληλα για χυτές εργασίες μεγάλης πιστότητας.

Τα πυροχώματα διαστέλλονται τόσο κατά την πήξη τους, όσο και κατά τη θέρμανσή τους, προκειμένου να αντιρροπήσουν τη συστολή του κράματος, που συμβαίνει κατά τη στερεοποίησή του, καθώς και τη συστολή του κεριού εξαιτίας των μεταβολών της θερμοκρασίας.

Η συστολή την οποία πρέπει να αντιρροπήσει το πυρόχωμα, είναι το άθροισμα της συστολής του κεριού (0,1 - 0,5%) και της συστολής του κράματος (1,25 - 2%).

Για το λόγο αυτό, θα πρέπει το πυρόχωμα να αντισταθμίσει μια συστολή, η οποία είναι δυνατόν να φτάσει ή να ξεπεράσει το 2%.

Η δράση των πυροχωμάτων μπορεί να δοθεί με την παρακάτω εξίσωση:

Συστολή κεριού + συστολή κράματος → Διαστολή πυροχώματος (πήξης, υγροσκοπική, θερμική)

12.1. Ιδιότητες που απαιτούνται από ένα πυρόχωμα

Για να είναι ένα πυρόχωμα κατάλληλο για οδοντιατρική χρήση πρέπει:

1. **Να είναι εύχρηστο και να σκληραίνει μέσα σε μικρό, σχετικά, χρονικό διάστημα.**
2. **Να δημιουργεί λείες επιφάνειες και να αποδίδει τις λεπτομέρειες στα όρια του χυτού.**

3. **Όταν θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, δεν πρέπει να διασπάται, απελευθερώνοντας αέρια που μπορεί να διαβρώσουν την επιφάνεια του κράματος.**
4. **Να είναι αρκετά πορώδες, για να επιτρέπει στον αέρα, που εγκλωβίζεται στην κοιλότητα του καλουπιού, να διαφεύγει εύκολα κατά τη διαδικασία της χύτευσης.**
5. **Μετά την ολοκλήρωση της χύτευσης, να απομακρύνεται εύκολα από την επιφάνεια του μετάλλου, χωρίς να αντιδρά χημικά μ' αυτό.**
6. **Το καλούπι από πυρόχωμα να έχει ικανοποιητική αντοχή σε θερμοκρασία δωματίου και σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ώστε να αντέχει στη δύναμη πρόσκρουσης του λειωμένου μετάλλου.**
7. **Να εμφανίζει διαστολή, ικανή να αντισταθμίζει τη συστολή του κέρινου πρότυπου και του μετάλλου.**
8. **Επειδή το καλούπι καταστρέφεται μετά από κάθε διαδικασία χύτευσης, το πυρόχωμα να είναι υλικό σχετικά φτηνό.**

Η συμπεριφορά και τα χαρακτηριστικά των πυροχωμάτων μελετώνται με βάση τις παραπάνω απαιτήσεις, με στόχο τη δημιουργία υλικών που να εκπληρώνουν όσο το δυνατόν περισσότερες από τις ιδιότητες αυτές.

Στην οδοντιατρική, χρησιμοποιούνται διάφορα είδη κραμάτων με διαφορετικό συντελεστή θερμικής διαστολής, καθώς και διαφορετικό θερμοκρασιακό διάστημα τήξης. Επόμενο, λοιπόν, είναι για κάθε κατηγορία κραμάτων να χρειάζεται και διαφορετικός τύπος πυροχώματος, ο οποίος θα πρέπει να έχει την ικανότητα να αντισταθμίσει τις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες του κάθε κράματος, ώστε να είναι δυνατή η κατασκευή τέλειων, κατά το δυνατό, χυτών.

12.2. Σύσταση των πυροχωμάτων

Τα πυροχώματα αποτελούνται γενικά από τρεις διαφορετικές ομάδες υλικών.

1. **Από πυρίμαχο υλικό.** Συνήθως αυτό είναι διοξείδιο του πυριτίου με τη μορφή του χαλαζία, του χριστοβαλίτη, του τριδυμίτη ή και ενός μίγματος αυτών των ουσιών.
2. **Από συνδετικό υλικό.** Το πιο συνηθισμένο είναι η γύψος (ημιένυδρο θειικό ασβέστιο). Μπορεί όμως να είναι και το πυριτικό νάτριο, το πυριτικό αιθύλιο, το θειικό αμμώνιο, το φωσφορικό νάτριο, ή άλλα παρόμοια υλικά. Τα πυροχώματα που περιέχουν τα τελευταία αυτά υλικά σαν συνδετική ουσία, χρησιμεύουν για τη χύτευση κραμάτων υψηλού σημείου τήξης.
3. **Από διάφορες χημικές ουσίες,** όπως χλωριούχο νάτριο, βορικό οξύ, θειικό κάλιο, γραφίτη, σκόνη χαλκού ή οξείδιο του μαγνησίου, οι οποίες προστίθενται συχνά σε μικρές ποσότητες, για την τροποποίηση διαφόρων φυσικών ιδιοτήτων.

Τα πυροχώματα διακρίνονται στα εξής είδη:

1. **Πυροχώματα που περιέχουν σαν συνδετική ουσία γύψο (απλά πυροχώματα).**
2. **Πυροχώματα που δεν περιέχουν γύψο, σαν συνδετική ουσία (ειδικά πυροχώματα)**
3. **Πυροχώματα για συγκόλληση.**

12.3. Πυροχώματα με γύψο σαν συνδετική ουσία (απλά πυροχώματα)

Τα πυροχώματα αυτού του τύπου περιέχουν γύψο σαν συνδετική ουσία ($CaSO_4 . {}^1/_2H_2O$), και διοξείδιο του πυριτίου με τη μορφή,

συνήθως, του χαλαζία, του χριστοβαλίτη ή του τριδυμίτη, σαν πυρίμαχες ουσίες. Επίσης, είναι δυνατόν να περιέχουν ορισμένα πρόσθετα, για την τροποποίηση ορισμένων ιδιοτήτων, τα οποία όμως δεν υπερβαίνουν το 2%.

Συνηθισμένα πρόσθετα είναι: Ο βόρακας ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), ο οποίος επιβραδύνει την πήξη. Το θειικό νάτριο (Na_2SO_4), το οποίο επιταχύνει την πήξη. Το χλωριούχο νάτριο (NaCl), το χλωριούχο κάλιο (KCl) και το χλωριούχο λίθιο (LiCl), τα οποία αυξάνουν τη θερμική διαστολή. Προστίθεται επίσης και γραφίτης, ο οποίος δημιουργεί αναγωγική ατμόσφαιρα, καθώς και διάφορες χρωστικές, για τον διαχωρισμό των πυροχωμάτων.

Η γύψος παίζει το ρόλο συνδετικής ουσίας, σχηματίζοντας κατά την κρυστάλλωση δίκτυο, μέσα στο οποίο συγκρατούνται τα υπόλοιπα συστατικά του πυροχώματος.

Στα περισσότερα πυροχώματα, η γύψος είναι α- ημιένυδρης μορφής, γιατί δίνει στο πυρόχωμα καλύτερες ιδιότητες από την β- ημιένυδρη μορφή.

12.3.1. Πήξη και διαστολή πήξης

Όταν το πυρόχωμα αναμιχθεί με νερό, σχηματίζεται πολτός του οποίου η ρευστότητα είναι ανάλογη με την ποσότητα του νερού, που έχει προστεθεί στο μίγμα. Κατά την ανάμιξη γίνεται χημική αντίδραση, αποτέλεσμα της οποίας είναι, η σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα στερεοποίηση του υλικού, με ταυτόχρονη απελευθέρωση θερμότητας.

Ο χρόνος πήξης των απλών πυροχωμάτων, σύμφωνα με την προδιαγραφή No II της A.D.A., πρέπει να είναι μεγαλύτερος από 5 min και μικρότερος από 25 min. Ο συνήθης χρόνος πήξης των πυροχωμάτων που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι μεταξύ 9 και 18 min.

Κατά τη διάρκεια της πήξης του πυροχώματος εμφανίζεται διαστολή, η οποία εξαρτάται από το είδος και την ποσότητα της γύψου που περιέχει.

Η διαστολή πήξης οφείλεται στο ότι, κατά την πήξη της γύψου τα μόρια του πυριτίου παρεμβάλλονται μεταξύ των κρυστάλλων που σχηματίζονται. Έτσι, οι κρύσταλλοι της γύψου σπρώχνονται προς την περιφέρεια, κατά τη διάρκεια της αύξησης, με αποτέλεσμα την πρόκληση διαστολής.

Η διαστολή αυτή λέγεται φυσική διαστολή ή διαστολή πήξης και παίρνει τιμές από 0.30% έως 0.50% κατ' όγκο.

Η διαστολή πήξης είναι ανάλογη πρός το χρόνο μίξης, (όσο μεγαλύτερος ο χρόνος μίξης, τόσο μεγαλύτερη η διαστολή πήξης και αντίστροφα). Η αύξηση του χρόνου μίξης από ένα λεπτό σε δύο, αυξάνει τη διαστολή πήξης από 0,29 σε 0,41%. Επίσης, η διαστολή πήξης είναι ανάλογη και προς τη σχέση νερού – σκόνης (όσο περισσότερο νερό, τόσο μικρότερη διαστολή πήξης και αντίστροφα) όπως φαίνεται και στον πίνακα 12.1.

Η διαστολή πήξης, σύμφωνα με τις προδιαγραφές της ADA, δε θα πρέπει να ξεπερνάει το 0,5%. Τα σύγχρονα πυροχώματα έχουν διαστολή πήξης, η οποία φτάνει το

Πίνακας 12.1. Η επίδραση της αναλογίας νερού – σκόνης στη διαστολή πήξης του πυροχώματος.

Λόγος νερού – σκόνης	Διαστολή πήξης %
0,36	0,39
0,38	0,35
0,40	0,31
0,42	0,29
0,44	0,27

0,4% και επιτυγχάνεται με διάφορες ουσίες (επιταχυντές, καταλύτες κ.λπ.).

Η επίτευξη μεγαλύτερης διαστολής πήξης στα πυροχώματα, εξαιτίας της ενσωμάτωσης μεγαλύτερης ποσότητας σκόνης στο μίγμα, εξηγείται με την κρυσταλλική θεωρία πήξης της γύψου. Έτσι, αν υπάρχει περισσότερη σκόνη στο μίγμα, θα δημιουργηθούν περισσότεροι πυρήνες κρυστάλλωσης, άρα μεγαλύτερη διαστολή, επειδή οι κρύσταλλοι όταν αυξάνονται σε όγκο καθιζάνουν στο διάλυμα και προκαλούν ομοιόμορφη διαστολή της γύψου, κατά την πήξη της.

Τέλος, το πάχος και το είδος του κεριού, από το οποίο είναι κατασκευασμένο το κέρινο πρότυπο, είναι δυνατόν να επηρεάσει όχι μόνον το μέγεθος της φυσικής και υγροσκοπικής διαστολής, αλλά και να δημιουργήσει πρόβλημα εφαρμογής στα χυτά.

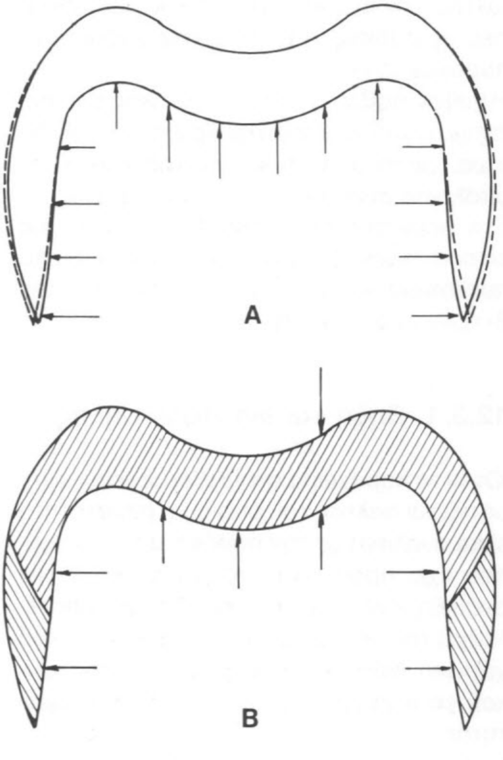
Ο Asgar το 1960 βρήκε ότι μια στεφάνη, της οποίας τα 2/3 έγιναν από μαλακό κερί, το δε υπόλοιπο αυχενικό 1/3 με κερί ενθέτων, έχει καλύτερη εφαρμογή από μια στεφάνη, η οποία έγινε ολόκληρη από κερί για ένθετα. Αυτό συμβαίνει, γιατί ενώ οι δυνάμεις που ασκούνται στο κέρινο πρότυπο, κατά τη διαστολή του πυροχώματος, είναι ίδιες σε όλα τα σημεία του, η αντίσταση σε αυτές εξαρτάται από το πάχος του κέρινου πρότυπου στο καθένα από τα σημεία αυτά.

Για παράδειγμα, σε μια στεφάνη η οποία είναι ολόκληρη φτιαγμένη από το ίδιο κερί, θα εμφανιστεί μεγαλύτερη αντίσταση στη μασητική επιφάνεια απ' ό,τι στο αυχενικό τμήμα. Αν χρησιμοποιηθεί διαφορετικό κερί, τότε εξισορροπούνται οι αντιστάσεις και έτσι η διαστολή του κέρινου πρότυπου γίνεται ομοιόμορφα και χωρίς εμπόδια (Εικ. 12.1).

Η θεωρία για το αν η διαστολή πήξης μπορεί να έχει επίδραση στη διαστολή του κέρινου ομοιώματος, έχει αρκετούς υποστηρικτές.

Η αιτία του φαινομένου είναι η απελευθέρωση (έκλυση) θερμότητας κατά την πήξη, οπότε το κέρινο ομοίωμα αφ' ενός γίνεται πιο μαλακό, αφ' ετέρου διαστέλλεται.

Ο Kräutle απέδειξε – σε M.O.D. ένθετα – ότι η φυσική διαστολή (διαστολή πήξης) των πυροχωμάτων είχε σαν αποτέλεσμα παραμόρφωση του κέρινου πρότυπου, με δυσμενή επίδραση στην ακρίβεια του χυτού. Σχετικά με το θέμα αυτό, είναι ενδιαφέρου-



Εικ. 12.1. Η επίδραση της διαστολής πήξης και της υγροσκοπικής διαστολής του πυροχώματος σε κέρινο πρότυπο στεφάνης, το οποίο έχει κατασκευαστεί Α. Με μαλακό κερί Β. Με συνδυασμό μαλακού κεριού και κεριού για ένθετα. (Asgar).

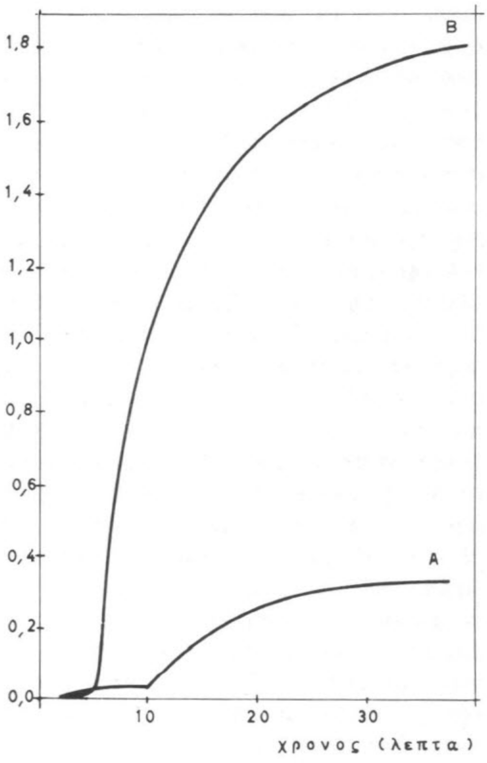
σες ορισμένες νεώτερες έρευνες πάνω στη συμπεριφορά του πυροχώματος σε κενό αέρος (Vacuum). Ο Prenz διαπίστωσε, μεταξύ άλλων, ότι η φυσική διαστολή ενός πυροχώματος μειώνεται σημαντικά, όταν η επεξεργασία του γίνεται σε κενό αέρος. Αυτό προστατεύει το κέρινο πρότυπο από μια πιθανή στρέβλωση, που μπορεί να προκληθεί από τη φυσική διαστολή του πυροχώματος.

Η φυσική διαστολή, η οποία συμβαίνει όταν το πυρόχωμα πήζει σε ανοιχτό χώρο και σε θερμοκρασία δωματίου, μπορεί να αυξηθεί αν η πήξη του πυροχώματος γίνει μέσα σε νερό ορισμένης θερμοκρασίας. Η επικουρική αυτή διαστολή λέγεται υγροσκοπική.

12.3.2. Υγροσκοπική διαστολή

Η διαστολή αυτή, η οποία εκδηλώνεται όταν το πυρόχωμα με το κέρινο πρότυπο τοποθετηθεί μέσα σε νερό ορισμένης θερμοκρασίας, είναι 2 - 6 φορές μεγαλύτερη από τη φυσική διαστολή και μπορεί να φτάσει μέχρι και 5% σε γραμμική διαστολή, όπως φαίνεται στην εικόνα 12.2. Η πλήρης σχέση των δύο αυτών διαστολών (πήξης και υγροσκοπικής) δεν μπορεί να προσδιοριστεί ακριβώς, επειδή και οι δύο αρχίζουν και τελειώνουν συγχρόνως. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές της A.D.A., η υγροσκοπική διαστολή δεν πρέπει να είναι κάτω από 1.2%, ούτε μεγαλύτερη από 2.2%.

Η υγροσκοπική διαστολή είναι φυσικό φαινόμενο και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Η σύνθεση του πυροχώματος είναι ένας από αυτούς. Όσο περισσότερο SiO_2 περιέχεται σε ένα πυρόχωμα και όσο μικρότεροι είναι οι κρύσταλλοί του, τόσο μεγαλύτερη είναι η υγροσκοπική διαστολή. Το ίδιο συμβαίνει και με την ποσότητα και



Εικ. 12.2. Καμπύλες διαστολής πυροχώματος. Α. διαστολή πήξης, Β. υγροσκοπική διαστολή. (Skinner).

το είδος της περιεχόμενης γύψου.

Η α- ημιένυδρη μορφή δίνει μικρότερη διαστολή, απ' ότι η β- ημιένυδρη μορφή.

Ο χρόνος μίξης και η αναλογία νερούσκόνης στο αρχικό μίγμα είναι παράγοντες, οι οποίοι επιδρούν με τον ίδιο τρόπο όπως και στη διαστολή πήξης. Όσο πιο «πολυκαιρισμένο» είναι το πυρόχωμα, τόσο μικρότερη είναι η διαστολή που θα εκδηλωθεί. Αλλά και πυρόχωμα λίγων εβδομάδων, αν δεν είναι τοποθετημένο σε αεροστεγή δοχεία, μπορεί να δώσει μικρή διαστολή.

Ο χρόνος κατά τον οποίο το πυρόχωμα θα

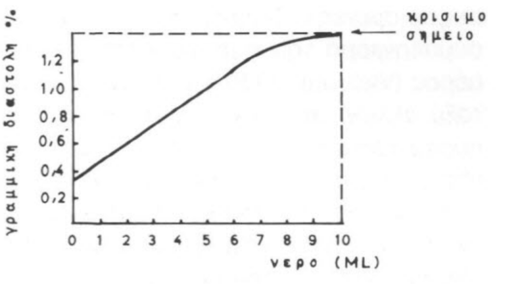
έρθει σε επαφή με το νερό είναι ένας άλλος παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την υγροσκοπική διαστολή. Έχει βρεθεί, ότι η μεγαλύτερη διαστολή επιτυγχάνεται όταν η επαφή του πυροχώματος με το νερό γίνει πριν αρχίσει η κρυστάλλωση του πυροχώματος ή το αργότερο μέχρι να χάσει αυτό την επιφανειακή του γυαλάδα.

Η θερμοκρασία του νερού και ειδικά πάνω από τους 38°C δεν επηρεάζει την υγροσκοπική διαστολή. Οι διακυμάνσεις, οι οποίες παρατηρούνται στο μέγεθος της διαστολής, ανάλογα με τη θερμοκρασία του νερού μέχρι τους 38οC, πιστεύεται ότι οφείλονται σε μεγάλο ποσοστό στο μαλάκωμα του κεριού και την ως εκ τούτου παράλληλη ενδοτικότητα των τοιχωμάτων του στις δυνάμεις που ασκούνται σ' αυτό, κατά τη διαστολή του πυροχώματος.

Η αύξηση της διαστολής που παρατηρείται, με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού μέχρι τους 38°C, δεν οφείλεται στην πραγματικότητα σε αύξηση της υγροσκοπικής διαστολής, αλλά μάλλον στο ότι οι συνθήκες για τη διαστολή του κεριού είναι περισσότερο ευνοϊκές.

Το μέγεθος της υγροσκοπικής διαστολής, εξαρτάται από την ποσότητα του νερού που προστίθεται κατά την έναρξη της πήξης και δεν έχει σχέση με την αναλογία νερού - σκόνης. Έχει αποδειχτεί, ότι το μέγεθος της υγροσκοπικής διαστολής είναι ανάλογο με την ποσότητα του νερού που προστίθεται, για όσο χρόνο διαρκεί η πήξη, μέχρις ενός σημείου το οποίο ονομάζεται κρίσιμο σημείο διαστολής (Εικ. 12.3.). Μετά την πήξη δεν εμφανίζεται διαστολή, άσχετα με το αν προστεθεί νερό ή όχι.

Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι το μέγεθος της υγροσκοπικής διαστολής είναι δυνατόν να ρυθμιστεί, ανάλογα με την ποσότητα του νερού που προστίθεται.



Εικ. 12.3. Κρίσιμο σημείο υγροσκοπικής διαστολής, μετά το οποίο η διαστολή παύει να είναι ανάλογη της ποσότητας του παρεχόμενου νερού.

Για την επίτευξη υγροσκοπικής διαστολής υπάρχουν δύο μέθοδοι:

Η μέθοδος του Holenbach, κατά την οποία το πυρόχωμα βυθίζεται αμέσως σε νερό και η μέθοδος του Peyton, κατά την οποία το νερό προστίθεται σε σταγόνες, οπότε μπορεί να επιτευχθεί ελεγχόμενη υγροσκοπική διαστολή.

Στο φαινόμενο της υγροσκοπικής διαστολής, προσπαθεί να δώσει εξήγηση η θεωρία της επιφανειακής τάσης, η οποία βασίζεται στην κολλοειδή θεωρία πήξης της γύψου. Σύμφωνα με αυτήν, η επιφανειακή τάση του νερού του μίγματος εμποδίζει την αύξηση και κατ' επέκταση τη διαστολή των κρυστάλλων της γύψου. Μετά τη δέσμευση του νερού από τα μόρια της ημιένυδρης μορφής της γύψου και τη μετάπτωσή της σε διένυδρη μορφή, παρατηρείται ελάττωση του όγκου του νερού γύρω από τους πυρήνες κρυστάλλωσης.

Όσο η διαδικασία αυτή προχωρεί, τόσο ο όγκος του νερού ελαττώνεται, η επιφανειακή τάση αυξάνεται και έτσι εμποδίζεται η πλήρης διόγκωση και ανάπτυξη των κρυστάλλων της γύψου. Όταν προστίθεται νερό στο μίγμα σε όλη τη διάρκεια της πήξης, τότε η σχέση της επιφάνειας του νερού

προς τον όγκο δε μεταβάλλεται, διατηρείται σταθερή η επιφανειακή τάση και οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται χωρίς εμπόδια. Με τον τρόπο αυτό, επιτυγχάνεται μεγαλύτερη διαστολή.

Στα πυροχώματα, εκτός από γύψο, υπάρχουν και μόρια πυριτίου, τα οποία παρεμβάλλονται στη μεσόφαση μεταξύ των κρυστάλλων σπρώχνοντάς τους έτσι προς την περιφέρεια. Η παρεμβολή αυτή των κρυστάλλων του πυρίτιου, έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη διαστολή απ' ό,τι στη σκέτη γύψο. Επειδή, όμως, μετά την εξάτμιση του νερού είναι επόμενο να εκδηλωθεί συστολή, είναι απαραίτητη η ύπαρξη συνδετικής ουσίας, ώστε το αποτέλεσμα να παραμείνει. Η θεωρία αυτή εξηγεί την επίδραση των παραγόντων που προαναφέρθηκαν, στο μέγεθος της υγροσκοπικής διαστολής.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί, ότι η γύψος δεν είναι απαραίτητη για την υγροσκοπική διαστολή, επειδή το φαινόμενο αυτό παρατηρείται και στα πυροχώματα που δεν έχουν γύψο σαν συνδετική ουσία. Αυτό συμβαίνει, γιατί το νερό έλκεται γύρω από τα μόρια του SiO_2 με τριχοειδική δράση προκαλώντας διαχωρισμό των μορίων, με αποτέλεσμα τη διαστολή.

Σύμφωνα με νεώτερες έρευνες, που απέδειξαν χωρίς αμφιβολία ότι η υγροσκοπική διαστολή επηρεάζεται από ένα μεγάλο αριθμό αστάθμητων παραγόντων, αμφισβητείται το κατά πόσον είναι σκόπιμη η χρησιμοποίησή της στα οδοντιατρικά χυτά. Έκτός απ' αυτό, πρέπει επίσης να εξετάσουμε, αν για τα συνηθισμένα οδοντιατρικά χυτά χρειάζεται μια τέτοια μεγάλη διαστολή.

Η μεγάλη διαστολή δεν επιδρά δυσμενώς στην περίπτωση χυτών μερικών οδοντοστοιχιών, γιατί το κερί διαμορφώνεται επάνω σε σκληρό εκμαγείο από πυρόχωμα, το οποίο προστατεύει την κέρινη κατασκευή από την επίδραση της διαστολής του πυροχώματος επένδυσης.

12.3.3. Θερμική διαστολή

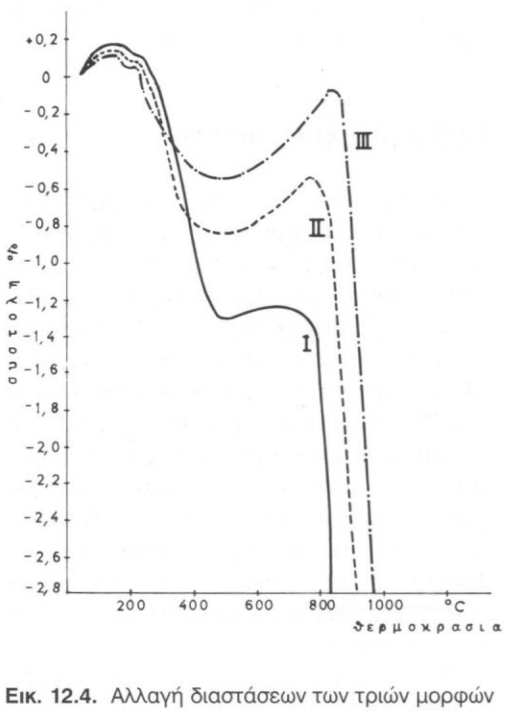
Η πιο σημαντική διαστολή του πυροχώματος και, κατά συνέπεια, η πιο ενδιαφέρουσα είναι η «θερμική» διαστολή, η οποία επιτυγχάνεται με θέρμανση του πυροχώματος. Η διαστολή αυτή, ανάλογα με τον τύπο του πυροχώματος, κυμαίνεται από 0.5% μέχρι 2% σε θερμοκρασία όχι πάνω από 700°C. Η θερμοκρασία αυτή είναι καθοριστική για τα απλά πυροχώματα, γιατί πάνω απ' αυτήν η γύψος διασπάται, απελευθερώνοντας θειούχα αέρια (διοξείδιο του θείου), τα οποία προσβάλλουν την επιφάνεια των χρυσοκραμάτων, δημιουργώντας σουλφίδια με το χαλκό και τον άργυρο των κραμάτων.

Κατά τη θέρμανση του κρυσταλλωμένου πυροχώματος, τα δύο κύρια συστατικά του (γύψος και διοξείδιο του πυριτίου) συμπεριφέρονται εντελώς αντίθετα. Η γύψος συστέλλεται και το διοξείδιο του πυριτίου διαστέλλεται.

Η συστολή της γύψου εμφανίζεται κατά τη θέρμανση του πυροχώματος μεταξύ 100°C και 400°C (Εικ. 12.4.) και οφείλεται στην αφυδάτωση της γύψου του πυροχώματος και στη μετατροπή του συστήματος κρυστάλλωσής της από το εξαγωνικό, στο ορθορομβικό.

Στους 700°C περίπου εμφανίζεται μια μικρή διαστολή. Αν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 700°C, τότε παρατηρείται εξαιρετικά μεγάλη συστολή, η οποία αποδίδεται στην αποσύνθεση της γύψου σε τόσο υψηλή θερμοκρασία.

Την αντιρρόπηση αυτής της συστολής αναλαμβάνει το διοξείδιο του πυριτίου, το ο-



Εικ. 12.4. Αλλαγή διαστάσεων των τριών μορφών της γύψου κατά τη θέρμανση.I.Απλή II.Σκληρή III.Υπέρσκληρη. (Skinner).

ποίο, όπως είναι γνωστόν, υπάρχει σε τέσσερις αλλοτροπικές μορφές. Οι δύο απ' αυτές, δηλ. ο χαλαζίας και ο χριστοβαλίτης, μόνες ή σε συνδυασμό, χρησιμοποιούνται στα οδοντιατρικά πυροχώματα. Οι άλλες δύο μορφές του SiO_2, ο τριδυμίτης και ο λειωμένος χαλαζίας (fused quartz), δε χρησιμοποιούνται σχεδόν καθόλου στη σύνθεση των οδοντιατρικών πυροχωμάτων.

Ο χαλαζίας, ο χριστοβαλίτης και ο τριδυμίτης κατά τη θέρμανσή τους και σε ορισμένη, χαρακτηριστική για κάθε μορφή, θερμοκρασία, παρουσιάζουν μια μεταβολή στην κρυσταλλική τους δομή. Αποτελούνται από δύο αλλοτροπικές μορφές, την α- και β-, οι οποίες παρουσιάζουν αμφίδρομη μετάπτωση, ανάλογα με τις αυξομειώσεις της θερμοκρασίας. Οι μεταπτώσεις αυτές φαίνονται στον πίνακα 12.2.

Όπως φαίνεται, για το χαλαζία και το χριστοβαλίτη η θερμοκρασία μετάπτωσης από την β- μορφή στην α- είναι 573°C και 200° έως 700°C αντίστοιχα. Οι α–αλλοτροπικές μορφές είναι σταθερές μόνο πάνω από αυτές τις θερμοκρασίες, ενώ οι β- μορφές είναι σταθερές στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

Κατά τη μετάπτωση από την β- μορφή στη α-, με την αύξηση της θερμοκρασίας, ελαττώνεται η πυκνότητα και συγχρόνως αυξάνεται ο όγκος, με αποτέλεσμα αύξηση της διαστολής. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται διαστολή, η οποία αντισταθμίζει τη συ-

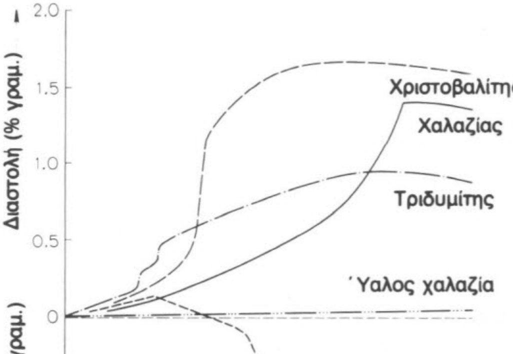
Πίνακας 12.2. Αλλοτροπικές μορφές χαλαζία, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη.

α–χαλαζίας	870°C →	α–τριδυμίτης	1475°C →	α-χριστοβαλίτης	1700°C →	λειωμένο πυρίτιο
↕ 573°C		↕ 160°C		↕ 200-700°C		
		ενδιάμεσος τριδυμίτης				
β–χαλαζίας		↕ 105°C		β-χριστοβαλίτης		
		β–τριδυμίτης				

στολή της γύψου, η οποία όπως είπαμε εκδηλώνεται στη θερμοκρασία των 150°C περίπου και οφείλεται στη μετάπτωση της διένυδρης μορφής στην άνυδρη, εξαιτίας της αφυδάτωσής της.

Με βάση τη μορφή του πυριτίου, την οποία περιέχουν, τα πυροχώματα διακρίνονται σε πυροχώματα χαλαζία και πυροχώματα χριστοβαλίτη.

Από τις μορφές του πυριτίου, ο χριστοβαλίτης έχει τη μεγαλύτερη διαστολή (1,6% στους 400°C), ακολουθεί ο χαλαζίας με 1,4% στους 600°C, ενώ ο τριδυμίτης παρουσιάζει διαστολή κάτω από 1% στους 600°C (Εικ. 12.5.).



Εικ. 12.5. Η ογκομετρική συμπεριφορά των διαφόρων μορφών πυριτίου και της γύψου κατά τη θέρμανση μέχρι τους 700°C. Η γραφική παράσταση έγινε σύμφωνα με τις εμφανιζόμενες γραμμικές μεταβολές (Eichner).

Το περισσότερο πυρίμαχο υλικό είναι ο χαλαζίας, με δεύτερο το χριστοβαλίτη και τελευταίο τον τριδυμίτη.

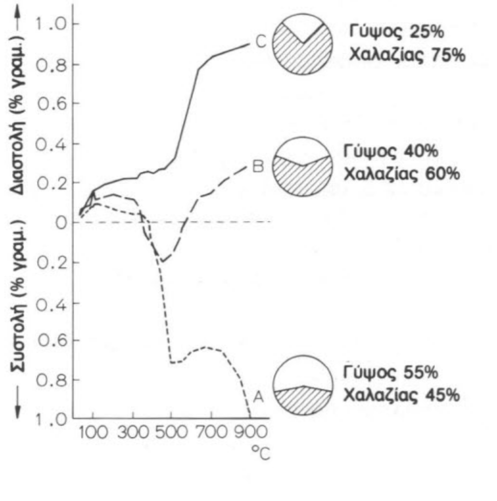
Η θερμική διαστολή των πυροχωμάτων οφείλεται αποκλειστικά στα πυρίμαχα συστατικά του πυροχώματος, τα οποία σε ορισμένη θερμοκρασία μεταπίπτουν από την β- στη α- αλλοτροπική μορφή. Στην εικόνα 12.5. φαίνονται οι μεταβολές όγκου που εμφανίζουν, κατά τη θέρμανση, η γύψος και οι διάφορες μορφές του πυριτίου. Γι' αυτό, προκειμένου να έχουμε διαστολή του πυροχώματος, πρέπει να αντιρροπείται η συστολή της γύψου που περιέχεται μέσα σ' αυτό. Αυτό επιτυγχάνεται με την ανάλογη ποσότητα πυριτίου. Στη θερμική διαστολή του πυροχώματος επιδρούν:

α. Η ποσότητα του πυριτίου. Η θερμική διαστολή είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη είναι η εκατοστιαία αναλογία των μορφών του διοξειδίου του πυριτίου (Εικ. 12.6.).

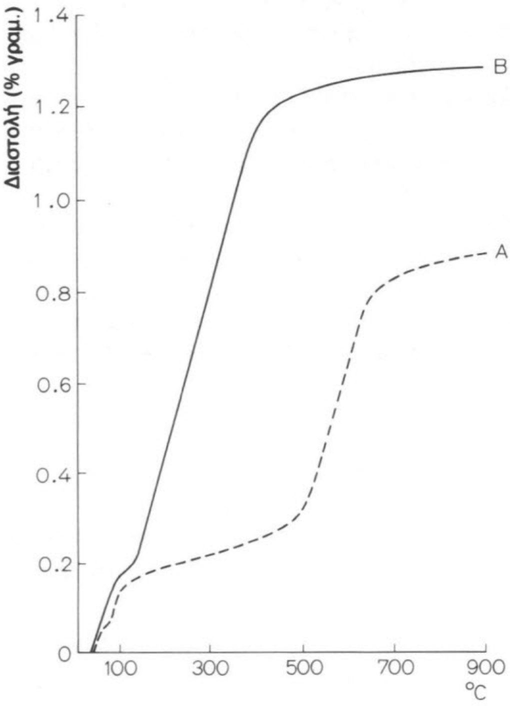
β. Η μορφή του πυριτίου. Τη μεγαλύτερη διαστολή από όλες τις μορφές διοξειδίου του πυριτίου παρουσιάζει ο χριστοβαλίτης, κατά τη μετάπτωσή του από τη β- στην α- μορφή. Η θερμοκρασία έναρξης του φαινομένου είναι 200° - 700°C (Εικ. 12.7.). Η διαστολή αυτή είναι έως 1,6% και είναι μεγαλύτερη από τη συστολή της γύψου, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται όχι μόνο αντιστάθμιση της συστολής αυτής, αλλά και παραμένουσα διαστολή.

Η διαστολή του χριστοβαλίτη είναι μεγαλύτερη από εκείνη του χαλαζία και αρχίζει σε μικρότερη θερμοκρασία. Αυτό έχει σημασία, γιατί η συστολή της γύψου αρχίζει μεταξύ 100° και 150°C.

Ο χαλαζίας μεταπίπτει στην α- μορφή στη θερμοκρασία των 570°C, η δε διαστολή του είναι 1,4%. Έχει βρεθεί, ότι σε πυρόχωμα που περιέχει 60% χαλαζία δεν αντιρροπείται η συστολή της γύψου. Για να γίνει αυτό,



Εικ. 12.6. Η θερμική διαστολή των πυροχωμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητά τους σε χαλαζία, πυρόχωμα Α – περιεκτικότητα σε χαλαζία 45%, πυρόχωμα Β – περιεκτικότητα σε χαλαζία 60%, πυρόχωμα C – περιεκτικότητα σε χαλαζία 75%. (Eichner).



Εικ. 12.7. Καμπύλη θερμικής διαστολής (Α) ενός συνηθισμένου πυροχώματος με χαλαζία, συγκριτικά προς την καμπύλη θερμικής διαστολής (Β) ενός πυροχώματος, το οποίο στη θέση του χαλαζία περιέχει χριστοβαλίτη. (Eichner).

θα πρέπει το πυρόχωμα να περιέχει 75% χαλαζία.

Η μεγάλη όμως αυτή ποσότητα του χαλαζία ελαττώνει την αντοχή του πυροχώματος, γι' αυτό προστίθενται διάφορες ουσίες στα πυροχώματα.

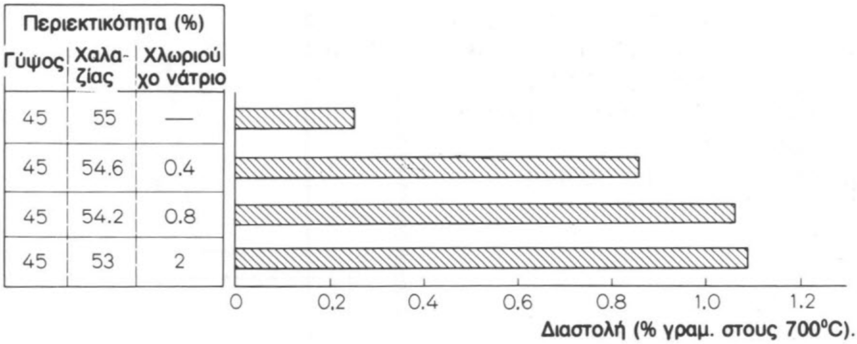
γ. Τα χημικά πρόσθετα. Η προσθήκη στο πυρόχωμα μικρών ποσοτήτων χλωριούχου νατρίου, χλωριούχου καλίου ή χλωριούχου λιθίου εξισορροπεί τη συστολή της γύψου και αυξάνει τη θερμική διαστολή (Εικ. 12.8.) του πυροχώματος χωρίς αύξηση του πυριτίου.

Άλλη χημική ουσία, η οποία ελαττώνει τη συστολή της γύψου και συγχρόνως κάνει ανθεκτικότερο το πηγμένο πυρόχωμα είναι το βορικό οξύ.

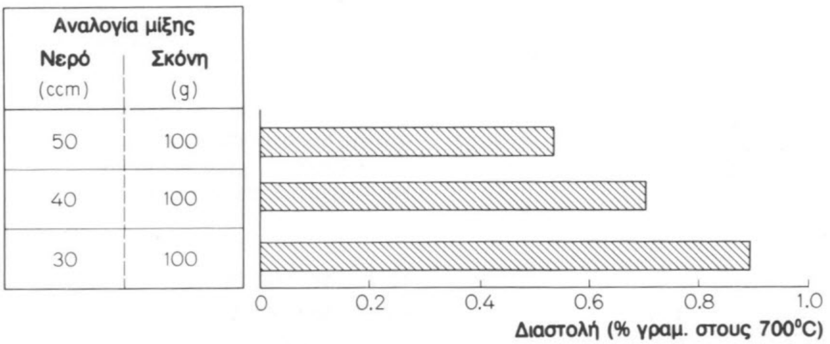
Τα πυροχώματα, όμως, τα οποία περιέχουν βορικό οξύ έχουν το μειονέκτημα να δίνουν πολλές φορές χυτά με αδρές επιφάνειες, εξαιτίας της διάσπασης του βορικού οξέος.

δ. Η αναλογία νερού – σκόνης. Όσο πιο λεπτόρρευστος είναι ο πολτός του πυροχώματος, τόσο μικρότερη είναι η θερμική διαστολή.

Για το λόγο αυτό, πρέπει να τηρούνται σχολαστικά οι αναλογίες μίξης που δίνει ο κατασκευαστής για το κάθε πυρόχωμα (Εικ. 12.9.).



Εικ. 12.8. Η επίδραση του χλωριούχου νατρίου στη θερμική διαστολή ενός πυροχώματος. (Eichner).



Εικ. 12.9. Η θερμική διαστολή ενός πυροχώματος σε σχέση με την αναλογία νερού - σκόνης. (Eichner).

12.3.4. Θερμική συστολή

Αν ένα πυρόχωμα, που έχει θερμανθεί στους 700°C, αφεθεί να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου, εμφανίζει μια ολική συστολή, σε σύγκριση με τις διαστάσεις που είχε πριν από τη θέρμανση.

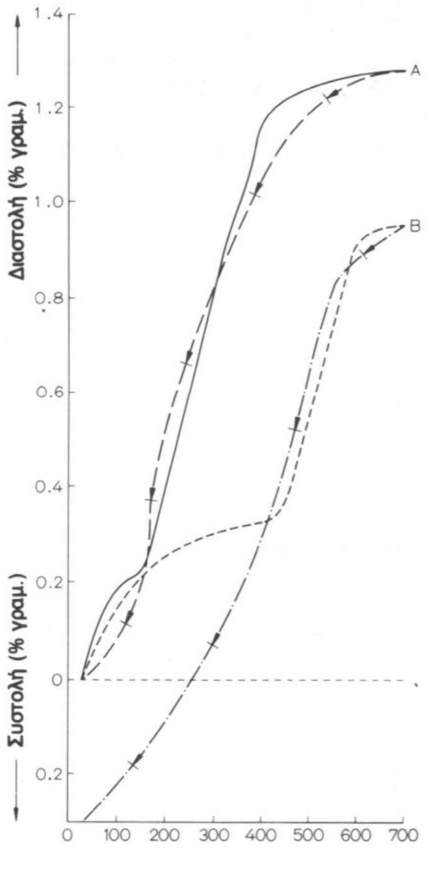
Η συστολή αυτή οφείλεται στη μετάπτωση των α- μορφών του SiO_2 σε β- μορφές. Όταν το πυρόχωμα αποκτήσει τη θερμοκρασία του δωματίου, τότε εκδηλώνεται η μεγαλύτερη συστολή.

Αν ξαναθερμανθεί στη θερμοκρασία των 700°C θα εμφανιστεί η αρχική διαστολή, εφόσον πρόκειται για πυρόχωμα με χριστοβαλίτη.

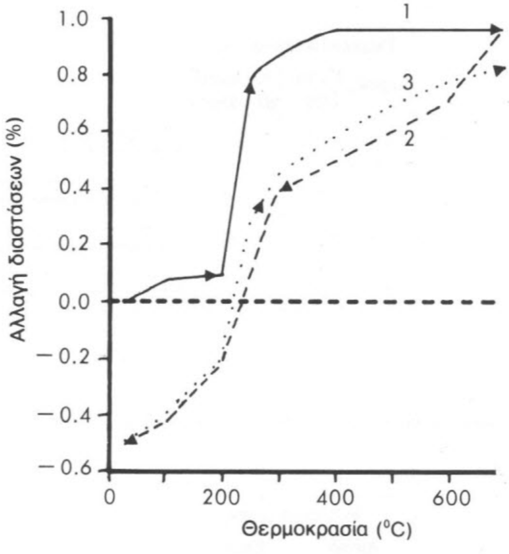
Αν το πυρόχωμα περιέχει χαλαζία, τότε είναι δυνατό να εκδηλωθεί η ίδια πάλι διαστολή ή μικρότερη, ανάλογα με την ποσότητα του χαλαζία που περιέχεται.

Στα πυροχώματα που περιέχουν χριστοβαλίτη, η θερμική συστολή παραμένει μικρή

για μεγαλύτερο θερμοκρασιακό διάστημα, από ότι στα πυροχώματα που περιέχουν χαλαζία (υπεροχή των πυροχωμάτων που περιέχουν χριστοβαλίτη). (Εικ. 12.10.). Κατά τον Craig, μετά τη συστολή, η διαστολή του πυροχώματος, αν αυτό ξαναθερμανθεί, δεν αποκτά την ίδια τιμή (Εικ. 12.11.).



Εικ. 12.10. Α. Πυρόχωμα που περιέχει χριστοβαλίτη:
———— Καμπύλη θερμικής διαστολής
– – – – Καμπύλη θερμικής συστολής
Β. Πυρόχωμα που περιέχει χαλαζία:
- - - - - - - - Καμπύλη θερμικής διαστολής
–. –. –. –. – Καμπύλη θερμικής συστολής (Eichner).



Εικ. 12.11. Καμπύλες θερμικής διαστολής και συστολής πυροχωμάτων με γύψο σαν συνδετική ουσία. Καμπύλη 1, πρώτη θέρμανση, καμπύλη 2, ψύξη και καμπύλη 3, επαναθέρμανση. (Craig).

Η γνώση της θερμικής συστολής δείχνει, ότι σε πυρόχωμα χαλαζία είναι θεωρητικά δυνατό να γίνει χύτευση του κράματος, όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 575°C, ενώ σε πυρόχωμα χριστοβαλίτη, η χύτευση μπορεί να γίνει ακόμη και όταν το πυρόχωμα έχει θερμοκρασία 270°C, οπότε γίνεται η μετάπτωση από τη β- στην α- μορφή.

Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί, ότι δεν είναι σωστό να ξαναθερμαίνεται το πυρόχωμα, το οποίο έχει κρυώσει, επειδή, εκτός των άλλων, κατά τη διάρκεια της ψύξης δημιουργούνται στη μάζα του μικρορωγμές, οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία προβληματικών χυτών. Γενικά, συμπεραίνεται ότι η ακρίβεια ενός χυτού θα είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο γρηγορότερα γίνεται η χύτευση, μετά την αφαίρεση του δακτυλίου από το φούρνο.

12.3.5. Χημική συμπεριφορά

Η συμπεριφορά της γύψου κατά τη θέρμανση των πυροχωμάτων έχει ιδιαίτερη σημασία, γιατί η γύψος, σε υψηλές θερμοκρασίες, διασπάται σε CaO, SO_2 και O_2. Η διάσπαση αυτή ευνοείται από την παρουσία πυριτίου (SiO_2). Η προσβολή κραμάτων ευγενών μετάλλων από τα προϊόντα διάσπασης της γύψου δεν είναι δυνατή, ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, επειδή τα συνηθέστερα συστατικά των κραμάτων αυτών (Ag, Pd, Pt, Cu, Zn) δεν αντιδρούν το ίδιο έντονα με το διοξείδιο του θείου, όσο με τα σουλφίδια. Αντίθετα, αν για την προθέρμανση του πυροχώματος χρησιμοποιηθεί φούρνος που θερμαίνεται με αέριο (γκάζι), η φλόγα του αερίου μπορεί να δράσει αναγωνικά στο $CaSO_4$, της γύψου, δημιουργώντας CaS, το οποίο μπορεί να αντιδράσει χημικά με τα παραπάνω μέταλλα. Με τον τρόπο αυτό, δημιουργούνται μεταλλικά σουλφίδια με χαμηλό σημείο τήξης, τα οποία έχουν δυσμενή επίδραση στη δομή του υλικού. Ιδιαίτερα ευαίσθητα στην επίδραση αυτή, είναι τα κράματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε παλλάδιο και άργυρο.

Πυροχώματα που περιέχουν πρόσθετα με ισχυρή αναγωγική δράση (π.χ. C) ή υπολείμματα κεριού, που έχει την ιδιότητα να απανθρακώνεται κατά την προθέρμανση, ανάγουν το $CaSO_4$ σε CaS και μπορούν έτσι να προκαλέσουν αλλοιώσεις, οφειλόμενες στο θείο. Κατά τους O'Brien και Nielsen, τα αναγωγικά αυτά φαινόμενα εμφανίζονται σε ένα θερμοκρασιακό διάστημα από 700° έως 800^oC.

Για το λόγο αυτό, κατά τη χρησιμοποίηση πυροχωμάτων που περιέχουν γύψο, πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στα ακόλουθα σημεία:

1. **Τα πυροχώματα να προθερμαίνονται μόνο σε ηλεκτρικά θερμαινόμενους κλιβάνους και όχι πάνω από τους 750^oC. Ο χρόνος προθέρμανσης δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 45 λεπτά, γιατί ο παρατεταμένος χρόνος ευνοεί τα αναγωγικά φαινόμενα.**
2. **Τα πυροχώματα που περιέχουν αναγωγικά πρόσθετα (π.χ. C) δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται για επίχυση,δηλαδή για περιπτώσεις στις οποίες μέσα στο πυρόχωμα υπάρχει ήδη κράμα. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται παλλαδιούχα κράματα, για λόγους πρόνοιας, δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται πυροχώματα που περιέχουν γύψο.**
3. **Το κερί πρέπει να απομακρύνεται τελείως από το πυρόχωμα, πράγμα που επιτυγχάνεται μόνον εφ' όσον η αποκήρωση γίνει αμέσως μετά την κρυστάλλωση του πυροχώματος και όσο αυτό είναι υγρό. Το στεγνό πυρόχωμα δρα σαν σφουγγάρι και απορροφά το κερί, κατά την αποκήρωση.**

12.3.6. Αντοχή σε δυνάμεις θλίψης

Σύμφωνα με τις προδιαγραφές που προαναφέρθηκαν, η δύναμη η οποία απαιτείται για τη θλίψη ενός απλού πυροχώματος δε θα πρέπει να είναι, δύο ώρες μετά την πήξη του, μικρότερη από 360 psi.

Η αντοχή στη θλίψη εξαρτάται από την αναλογία νερού - σκόνης. Όσο περισσότερο είναι το νερό στο μίγμα, τόσο μικρότερη είναι η αντοχή του πυροχώματος.

Η θερμοκρασία στην οποία θερμαίνεται ένα πυρόχωμα, μπορεί να αυξομειώσει την αντοχή του στη θλίψη, ενώ η αντοχή στη θλίψη, ενός πυροχώματος το οποίο αφέθηκε να κρυώσει, είναι ελαττωμένη, εξαιτίας των μικροσκοπικών ρωγμώσεων που δημιουργούνται στη μάζα του όταν κρυώνει.

Τα πυροχώματα τα οποία περιέχουν NaCl έχουν ελαττωμένη αντοχή στη θλίψη, όταν θερμαίνονται στους 700°C.
Η ποσότητα και ο τύπος της συνδετικής ουσίας επηρεάζει την αντοχή ενός πυροχώματος. Έτσι, η προσθήκη α- αντί β- ημιένυδρης μορφής γύψου αυξάνει πολύ την αντοχή. Ακόμη, η ποσότητα της περιεχόμενης γύψου δεν πρέπει να είναι κάτω από 15%, γιατί επηρεάζεται δυσμενώς η αντοχή (σκληρότητα) του πυροχώματος και δεν προλαμβάνεται η ρίκνωση κατά την προθέρμανση του πυροχώματος.
Το ίδιο αποτέλεσμα έχει και η προσθήκη χημικών καταλυτών, το ποσοστό των οποίων μπορεί να επιτρέψει αύξηση της ποσότητας της συνδετικής ουσίας, χωρίς ελάττωση της θερμικής διαστολής.
Παρ' όλα αυτά, η αντοχή στη θλίψη δε θα πρέπει να είναι πολύ μεγάλη, επειδή υπάρχει φόβος καταστροφής του χυτού κατά την ψύξη του λειωμένου κράματος, η οποία μπορεί να εκδηλωθεί σαν στρέβλωση ή ακόμα και ράγισμα της εργασίας.

12.3.7. Μέγεθος κόκκων

Το πυρόχωμα πρέπει να αποτελείται από μικρούς κόκκους SiO_2, επειδή εκτός των άλλων το μέγεθος των κόκκων είναι ένας από τους παράγοντες που επηρεάζει όλες σχεδόν τις ιδιότητες των πυροχωμάτων. Από το μέγεθος των κόκκων του πυριτίου εξαρτάται και η καθαρότητα της επιφάνειας των χυτών. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των κόκκων, τόσο πιο λεία επιφάνεια θα έχει το χυτό.
Τα πυροχώματα θα πρέπει να αποτελούνται από διαφόρων μεγεθών κόκκους, επειδή έτσι γίνεται ευκολότερα η διαφυγή του αέρα, ο οποίος υπάρχει μέσα στο καλούπι κατά την ώρα της εισόδου σ' αυτό του ρευστού κράματος.
Πυροχώματα με κόκκους ενιαίου, μικρού, μεγέθους δίνουν χυτά ατελή ή και με πόρους. Αντίθετα, αν υπάρχουν μεγάλου μεγέθους ενιαίοι κόκκοι, τότε το χυτό θα έχει αδρή επιφάνεια.
Η δημιουργία πόρων στα χυτά είναι ένα φαινόμενο, το οποίο οφείλεται σε πολλούς παράγοντες. Σε ό,τι αφορά το ρόλο του πυροχώματος, η δημιουργία ή όχι πόρων εξαρτάται από τη δυνατότητα να διαφύγει ο αέρας που υπάρχει στο καλούπι. Αυτό πάλι εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων του πυροχώματος (λεπτόκοκκο - χοντρόκοκκο) και από την ποσότητα της γύψου, η οποία περιέχεται ως συνδετική ουσία. Όσο πιο λεπτόκοκκο και με λίγη γύψο πυρόχωμα χρησιμοποιείται, τόσο δυσκολότερα θα βγεί από το καλούπι ο αέρας.

12.4. Πυροχώματα που δεν περιέχουν γύψο σαν συνδετική ουσία (ειδικά πυροχώματα)

Στα πυροχώματα αυτά, χρησιμοποιούνται σαν υποκατάστατα της γύψου φωσφορικά και πυριτικά άλατα, οπότε τα πυροχώματα ονομάζονται φωσφορικά ή πυριτικά, αντίστοιχα.

12.4.1. Πυροχώματα φωσφορικού τύπου

Τα ειδικά πυροχώματα φωσφορικού τύπου αποτελούνται από τρεις κατηγορίες συστατικών.
Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τα πυρίμαχα συστατικά, τα οποία θα προκαλέσουν τη διαστολή του πυροχώματος στις υψηλές θερμοκρασίες. Αυτά είναι οι διάφορες μορφές του πυριτίου (χαλαζίας, χριστοβαλίτης

και τριδυμίτης).
Η δεύτερη κατηγορία συστατικών αποτελείται από συνδετικές ουσίες του πυροχώματος, οι οποίες όταν διαλύονται μέσα σε νερό, σε θερμοκρασία δωματίου, δίνουν φωσφορικά ιόντα. Σαν συνδετικές ουσίες χρησιμοποιούνται το πυριτικό νάτριο, το φωσφορικό αμμώνιο, το φωσφορικό νάτριο κ.ά.
Η τρίτη κατηγορία συστατικών περιλαμβάνει χημικές ουσίες, που παίζουν το ρόλο καταλύτη και επιταχύνουν ή επιβραδύνουν τις διάφορες αντιδράσεις που συμβαίνουν, κατά την πήξη των ειδικών πυροχωμάτων. Τέτοιες ουσίες είναι το MgO, ο στερεός Cu, το βορικό οξύ κ.λπ.
Τα πυροχώματα του τύπου αυτού χρησιμοποιούνται για τη χύτευση κραμάτων με υψηλό σημείο τήξης και γι' αυτό θερμαίνονται σε θερμοκρασίες πάνω από 1100°C. Για το λόγο αυτό, περιέχουν ειδικές θερμοάντοχες συνδετικές ουσίες, σε ποσοστό 2%. Μια συνηθισμένη τέτοια ουσία, για τα πυροχώματα φωσφορικού τύπου, είναι το δισόξινο φωσφορικό αμμώνιο, το οποίο αντιδρώντας με ένα μεταλλικό οξείδιο, π.χ. το MgO, μετατρέπεται σε εναμμώνιο φωσφορικό μαγνήσιο ($MgNH_4PO_4$). Οι κρύσταλλοι του εναμμώνιου φωσφορικού μαγνησίου προκαλούν την πήξη του πυροχώματος, σε θερμοκρασία δωματίου.
Το ποσοστό της σκόνης του πυροχώματος σε σχέση με το υγρό, καθώς και το μέγεθος των κρυστάλλων του χαλαζία ή του χριστοβαλίτη, που περιέχονται στο πυρόχωμα, καθορίζουν τη διαστολή πήξης και τη θερμική διαστολή του πυροχώματος.

12.4.1.1. Πήξη

Η σκόνη του πυροχώματος αναμιγνύεται συνήθως με ένα υδατικό κολλοειδές εναιώρημα ή με νερό. Όταν η σκόνη έρθει σε επαφή με το νερό, απελευθερώνονται φωσφορικά ιόντα, τα οποία αντιδρούν με ένα μεταλλικό οξείδιο, που συνήθως είναι MgO και σχηματίζουν εναμμώνιο φωσφορικό μαγνήσιο.
Αν και η αντίδραση δεν είναι τόσο απλή, επειδή τα φωσφορικά ιόντα βρίσκονται αρχικά με τη μορφή συμπλόκων και έτσι γίνονται πολύπλοκες αντιδράσεις, είναι δυνατόν απλοποιώντας τα πράγματα να πούμε ότι η αντίδραση είναι η εξής:

$$NH_4 \cdot H_2PO_4 + MgO + 5H_2O \longrightarrow NH_4MgPO_4 + 6H_2O$$

Κατά την πήξη έχουμε σύγχρονη αποβολή θερμότητας, η οποία επιταχύνει την αντίδραση.
Το εναμμώνιο φωσφορικό μαγνήσιο είναι υπεύθυνο για την πήξη του πυροχώματος και συμβάλλει συγχρόνως στη σύνδεση των άλλων συστατικών και την ενίσχυση της μάζας του.
Όταν το πυρόχωμα υπερθερμανθεί ή όταν έρθει σε επαφή με το λειωμένο κράμα, μπορεί να σχηματιστεί μικρή ποσότητα $Mg_3(PO_4)_2$.
Ο χρόνος μίξης, η θερμοκρασία του υγρού, η αναλογία υγρού - σκόνης επηρεάζουν το χρόνο πήξης.
Ένας ακόμη παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει όχι μόνο το χρόνο πήξης, αλλά την ακρίβεια και την απόδοση των λεπτομερειών, καθώς και την απόδοση λείων επιφανειών του χυτού, είναι ο τρόπος μίξης της σκόνης με το υγρό. Τα πυροχώματα αυτά πρέπει να αναμιγνύονται για αρκετό χρόνο και με μηχανικό αναμικτήρα σε κενό, ώστε να γίνει πλήρης η χημική αντίδραση και να φύγουν τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης, για να αποφευχθούν κατ' επέκταση οι ανώ-

μαλες επιφάνειες του χυτού. Η μηχανική ανάμιξη επιταχύνει την πήξη, δίνει μεγαλύτερη διαστολή και επιπλέον λείες επιφάνειες χυτών.

Πρέπει να αποφεύγονται οι μεγάλοι δακτύλιοι με πολλά κέρινα ομοιώματα, γιατί η υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας είναι δυνατόν να προκαλέσει προβλήματα στα κεριά. Μικρότεροι δακτύλιοι με λίγα κέρινα προπλάσματα είναι προτιμότεροι.

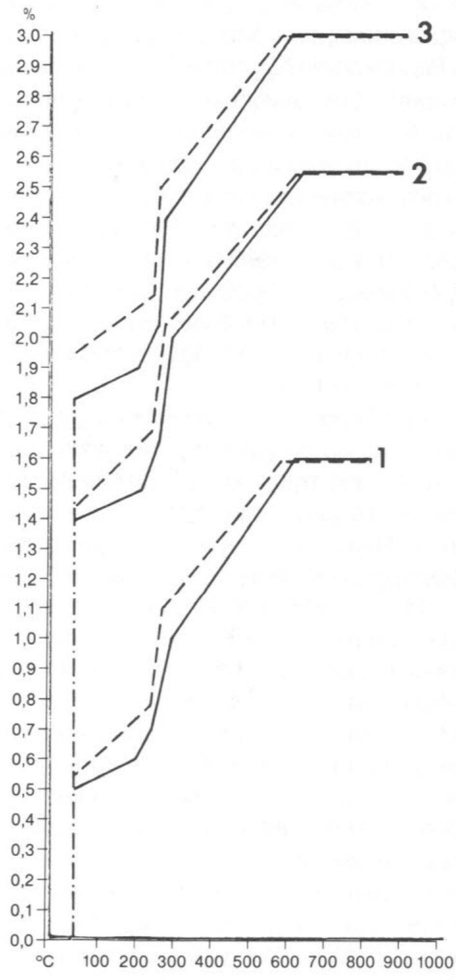
Ακόμη, χρειάζεται προσοχή στη δόνηση κατά τη διάρκεια του γεμίσματος του δακτυλίου, επειδή η μεγάλης διάρκειας δόνηση μπορεί να προκαλέσει διαχωρισμό των κόκκων των συστατικών του πυροχώματος, με αποτέλεσμα τα χυτά να έχουν ανώμαλες επιφάνειες.

12.4.1.2. Θερμική και υγροσκοπική διαστολή

Τα πυροχώματα φωσφορικού τύπου μπορούν να αναμιχθούν με νερό ή με υδατικό κολλοειδές πυριτικό διάλυμα. Αν η ανάμιξη γίνει με νερό, τότε κατά τη θέρμανσή τους εμφανίζουν αρχικά μια συστολή, στην ίδια θερμοκρασία με τα απλά. Αν η ανάμιξη γίνει με το πυριτικό διάλυμα, τότε εμφανίζεται στην αρχή συστολή και μετά διαστολή.

Το πλεονέκτημα αυτών των πυροχωμάτων είναι, ότι μπορεί κανείς να επιτύχει από μικρή συστολή μέχρι σημαντική διαστολή, αυξομειώνοντας τη συγκέντρωση του κολλοειδούς διαλύματος με την προσθήκη νερού (Εικ. 12.12.).

Και στα πυροχώματα αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της υγροσκοπικής διαστολής. Στην περίπτωση αυτή, ο δακτύλιος πρέπει να παραμείνει για 30 - 45 λεπτά σε νερό θερμοκρασίας 38°C.



Εικ. 12.12. Διάγραμμα διαστολής του φωσφορικού πυροχώματος Bellavest της εταιρείας Bego. Η διαστολή ρυθμίζεται ανάλογα με την προσθήκη ή όχι απεσταγμένου νερού στο κολλοειδές διάλυμα.
1. Νερό 50% 2. Νερό 10% 3. χωρίς την προσθήκη νερού. Η συνεχής γραμμή παριστάνει τη διαστολή και η διακεκομμένη τη συστολή κατά την ψύξη.

12.4.1.3. Θερμική συστολή

Όπως και τα απλά πυροχώματα, έτσι και τα φωσφορικού τύπου κατά τη θέρμανσή τους εμφανίζουν συστολή, η οποία οφείλεται όμως στην αποδόμηση του εναμμώνιου φωσφορικού μαγνησίου.
Η αποδόμηση αυτή γίνεται αισθητή από την έντονη οσμή αμμωνίας, η οποία απελευθερώνεται κατά τη θέρμανση. Και εδώ, η συστολή αντιρροπείται με τη διαστολή του πυριτίου με τον ίδιο τρόπο, όπως και στα απλά πυροχώματα.

12.4.1.4. Πόρωση – Αντοχή

Η πόρωση των πυροχωμάτων φωσφορικού τύπου είναι ανάλογη, μέχρις ενός βαθμού, με εκείνη των απλών. Συνήθως, όμως, έχουν λιγότερους πόρους, πιθανόν επειδή κατά τη χημική αντίδραση της πήξης, η οποία συνεχίζεται όσο αυτά θερμαίνονται, σχηματίζονται πρόσθετες πυριτιοφωσφορικές ενώσεις, οι οποίες εκτός από την πρόσθετη διαστολή που μπορεί να προκαλέσουν, καλύπτουν και τα κενά μεταξύ των κόκκων του πυροχώματος.
Για να μην υπάρξουν προβλήματα στο χυτό, εξαιτίας της δυσκολίας της διαφυγής του αέρα κατά τη διάρκεια της χύτευσης, συστήνεται από ορισμένους η τοποθέτηση αγωγών απαερίωσης, πριν από το στάδιο της επένδυσης του χυτού με πυρόχωμα.
Τα πυροχώματα αυτά έχουν μεγαλύτερη αντοχή από τα απλά και έτσι μπορούν να δεχτούν κράματα, τα οποία εμφανίζουν μεγαλύτερη διαστολή από τα χρυσοκράματα, π.χ. κράματα Co-Cr ή Ni-Cr. Η αυξημένη αντοχή τους αποδίδεται στη δημιουργία των πυριτιοφωσφορικών ενώσεων, οι οποίες σχηματίζονται κατά την πήξη τους.

12.4.2. Πυροχώματα πυριτικού τύπου

Τα πυροχώματα πυριτικού τύπου ανήκουν και αυτά στην κατηγορία των ειδικών πυροχωμάτων και αποτελούν μια άλλη μορφή θερμοανθεκτικών πυροχωμάτων. Η διαφορά τους από τα απλά και τα φωσφορικού τύπου πυροχώματα, βρίσκεται και εδώ στη συνδετική ουσία, η οποία τα κάνει περισσότερο ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες, από τα άλλα είδη των πυροχωμάτων. Στα πυριτικά πυροχώματα είναι δυνατόν να χυτευτούν κράματα με θερμοκρασία τήξης από 1100° μέχρι 1200°C.
Η σύνθεσή τους περιλαμβάνει διάφορα οξείδια του πυριτίου, καθώς και άλλα δευτερεύοντα συστατικά. Τα συστατικά συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω μιας συνδετικής ουσίας, η οποία σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης του αιθυλικού πυριτίου, παρουσία υδροχλωρικού οξέος, σαν καταλύτη.
Πιο συγκεκριμένα, η συνδετική ουσία των πυροχωμάτων αυτών είναι μια κολλοειδής μορφή πυριτίου σε ζελατινώδη κατάσταση, η οποία, κατά την πυράκτωση, μεταπίπτει σε χριστοβαλίτη. Η αντίδραση απλουστευμένη, μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \xrightarrow{HCl} Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH$$

Στην πραγματικότητα, η αντίδραση αυτή είναι πιο πολύπλοκη.
Τα πυροχώματα αυτού του τύπου έχουν σχεδόν παραμεριστεί, λόγω του κόστους της κατασκευής τους και του εύφλεκτου χαρακτήρα της αιθυλικής αλκοόλης.

12.5. Πυροχώματα για συγκόλληση

Οι απαιτήσεις, που πρέπει να εκπληρώνει ένα

πυρόχωμα που χρησιμοποιείται για συγκόλληση, είναι διαφορετικές από εκείνες των πυροχωμάτων που χρησιμοποιούνται για χύτευση. Η μεταβολή των διαστάσεων του πυροχώματος πρέπει να είναι τέτοια, που να μην αλλοιώνει τη θέση των προσθετικών τμημάτων, μετά την ακινητοποίησή τους στο εκμαγείο ή στο στόμα του ασθενούς.

Τα πυροχώματα για συγκόλληση είναι παρόμοια με τα πυροχώματα για χύτευση, τα οποία περιέχουν χαλαζία και γύψο, σαν συνδετική ουσία. Γενικά, τα πυροχώματα αυτά έχουν μικρότερη διαστολή από τα πυροχώματα που προορίζονται για χύτευση.

Επίσης, τα πυροχώματα για συγκόλληση είναι πιο πορώδη, ώστε να εξασφαλίζουν καλύτερη και ταχύτερη θέρμανση των προς συγκόλληση τμημάτων.

Ένας σημαντικός παράγοντας κατά τη συγκόλληση, είναι και η ομοιόμορφη θέρμανση του πυροχώματος, δεδομένου ότι η ανομοιόμορφη θέρμανση προκαλεί διαφορές στη διαστολή, που έχουν σαν αποτέλεσμα το ράγισμα του πυροχώματος. Γι' αυτό, σε εκτεταμένες συγκολλήσεις, η προθέρμανση του πυροχώματος πρέπει να γίνεται σε ηλεκτρικό φούρνο.

12.6. Επιλογή πυροχώματος και τρόπος επένδυσης

Τα κράματα που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική εμφανίζουν μια γραμμική συστολή, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 1.25% και 2% για τα κράματα ευγενών μετάλλων, και μεταξύ 2.4% και 2.7% για τα κράματα βασικών μετάλλων. Η συστολή αυτή αντιρροπείται με τη χρησιμοποίηση του αντίστοιχου πυροχώματος.

Τα πυροχώματα που χρησιμοποιούνται για τα κράματα ευγενών μετάλλων, μπορεί να ανήκουν τόσο στην κατηγορία των ειδικών πυροχωμάτων, όσο και στην κατηγορία των απλών πυροχωμάτων.

Για τα κράματα αργύρου - παλλαδίου, πρέπει να αποφεύγεται η χρήση πυροχωμάτων με ισχυρή αναγωγική δράση (π.χ. πυροχώματα που περιέχουν γραφίτη).

Για τα κράματα κοβαλτίου, χρωμίου, μολυβδαινίου κ.λ π. χρησιμοποιούνται πυροχώματα ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες και με μεγάλη σκληρότητα.

Ιδιαίτερα σ' αυτή την κατηγορία κραμάτων, συστήνεται η χρησιμοποίηση του πυροχώματος που προτείνει ο κατασκευαστής.

Η αναλογία υγρού - σκόνης κατά τη μίξη του πυροχώματος, πρέπει να ακολουθείται πιστά, γιατί επηρεάζει καθοριστικά τις φυσικές ιδιότητες του πυροχώματος. Οι Αμερικανοί κατασκευαστές συστήνουν να ζυγίζεται η σκόνη με ακρίβεια 0.1g.

Σαν μέθοδοι επένδυσης του κέρινου πρότυπου με πυρόχωμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, η επένδυση σε δύο στάδια (επένδυση πυρήνα, πλήρωση δακτυλίου) ή η άμεση επένδυση με κενό αέρος.

Μερικά από τα σημεία που πρέπει να λάβουμε ιδιαίτερα υπ' όψη μας, κατά την τοποθέτηση των κέρινων πρότυπων στο πυρόχωμα είναι:

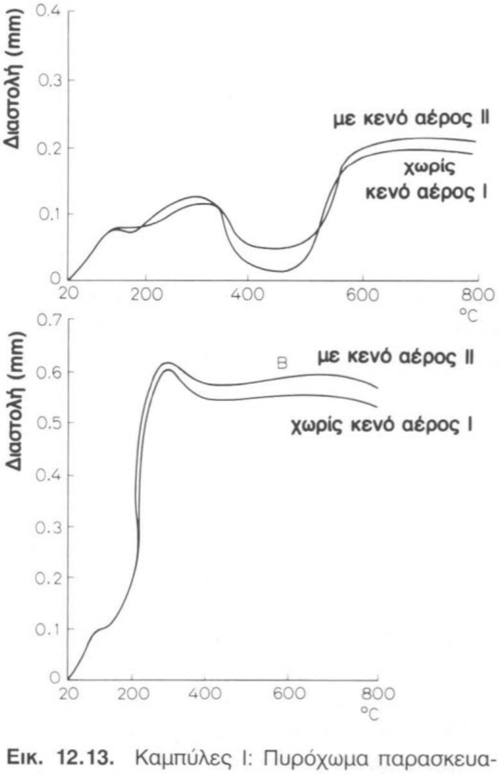
1. Για να μπορεί το πυρόχωμα να διασταλεί, οι δακτύλιοι του πυροχώματος πρέπει να επενδύονται με ταινία κελουλοΐτη, πάχους 1mm, επειδή ο μεταλλικός δακτύλιος διαθέτει συντελεστή γραμμικής διαστολής πολύ μικρότερο από το πυρόχωμα.

2. Για χυτά ακριβείας είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται συσκευή κενού αέρος. Όπως έχει αποδειχτεί με πολλά πειράματα, η χρησιμοποίηση κενού εξασφαλίζει τη μεγαλύτερη δυνατή εκ-

μετάλλευση της θερμικής διαστολής (Εικ. 12.13.). Η μέθοδος αυτή εξασφαλίζει επίσης και τη μεγαλύτερη δυνατή πιστότητα των χυτών εργασιών. Πειράματα του Prenz απέδειξαν, ότι με τη χρησιμοποίηση κενού έχουμε και ουσιαστική αύξηση στη σκληρότητα του πυροχώματος.

3. Το κέρινο πρότυπο πρέπει να τοποθετείται στο κέντρο του δακτυλίου και να μην απέχει από τον πυθμένα του δακτυλίου περισσότερο από 6mm (Εικ. 12.14.). Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η διαφυγή του αέρα, κατά την εισροή του ρευστού μετάλλου. Επίσης, επειδή η θέση αυτή βρίσκεται πιο κοντά στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η χυτή εργασία ψύχεται πιο γρήγορα από τους αγωγούς ή την αποθήκη μετάλλου, με αποτέλεσμα η προσρόφηση ρευστού μετάλλου, για τη συμπλήρωση του κενού που δημιουργείται κατά τη συστολή του, να γίνεται από τις παραπάνω περιοχές.
Η τοποθέτηση του κέρινου πρότυπου στην παραπάνω θέση, δεν πρέπει να γίνεται με αύξηση του μήκους των αγωγών χύτευσης, αλλά πρέπει να χρησιμοποιούνται χαμηλοί δακτύλιοι ή οι δακτύλιοι να μην γεμίζουν τελείως από πυρόχωμα.

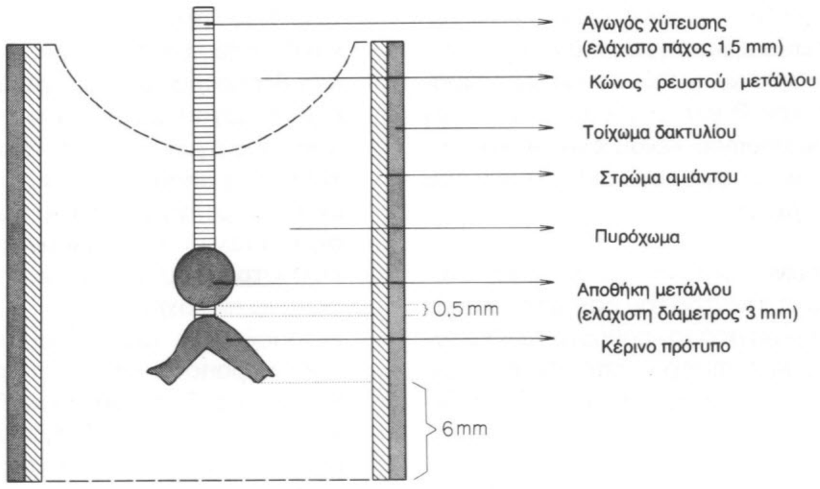
4. Για την αποκήρωση του δακτυλίου, μια δοκιμασμένη διαδικασία είναι αυτή που περιγράφεται στον πίνακα 12.3.



Εικ. 12.13. Καμπύλες Ι: Πυρόχωμα παρασκευασμένο χωρίς κενό αέρος. Καμπύλες ΙΙ: Πυρόχωμα παρασκευασμένο σε κενό αέρος και απελευθερωμένο από φυσαλίδες αέρα (Oeschger).

12.7. Ηλικία του πυροχώματος

Είναι γνωστό, ότι τα πυροχώματα ηλικίας δύο ή τριών χρόνων δε διαστέλλονται υγροσκοπικά τόσο πολύ, όσο τα πρόσφατα παρασκευασμένα.
Ας σημειωθεί, ότι η υγροσκοπική διαστολή μπορεί να μεταβληθεί και σε σύντομο χρονικό διάστημα λίγων μόνο μηνών, αν το πυρόχωμα δεν προφυλαχθεί κατάλληλα. Επομένως, η υγροσκοπική διαστολή εξαρτάται από την ηλικία του πυροχώματος, ειδικά όταν αυτό είναι αποθηκευμένο σε υγρή ατμόσφαιρα. Γι' αυτό, το πυρόχωμα πρέπει να αποθηκεύεται σε δοχεία στεγανά, που να μην ανοίγονται παρά μόνο για τη λήψη υλικού και κατόπιν, να ξανακλείνονται ερμητικά.
Αν δεν προσεχτεί αυτή η παράμετρος, είναι δυνατό να υπάρξει μεταβολή σε όλες τις



Εικ. 12.14. Κέρινο πρότυπο τοποθετημένο στο πυρόχωμα, σύμφωνα με τις προδιαγραφές.

Πίνακας 12.3.

Μέγεθος δακτυλίου	Διάρκεια αποκήρωσης σε ηλεκτρικό φούρνο θερμοκρασίας 250°C	Διάρκεια θέρμανσης σε ηλεκτρικό φούρνο θερμοκρασίας 750°C
Μικρό	20 min	30 min
Μεσαίο	25 min	45 min
Μεγάλο (για μερικές οδοντοστοιχίες)	30 min	60 min

ιδιότητες του πυροχώματος προς το χειρότερο.

Τα συστατικά του πυροχώματος έχουν διαφορετικό ειδικό βάρος, με αποτέλεσμα τα βαρύτερα να καθιζάνουν. Αυτό, για ένα πυρόχωμα το οποίο έχει «μεγάλη ηλικία», θα έχει επίδραση στο χρόνο πήξης και σε όλες τις άλλες ιδιότητες. Για τους λόγους αυτούς, είναι προτιμότερο το πυρόχωμα να αγοράζεται σε μικρές ποσότητες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αδάμ Α.Κ.: Οδοντιατρικά υλικά. Εκδόσεις Γ. Παρισιάνος, Αθήνα, **1973**.

Allan F.C., and Asgar K.: Reaction of cobalt - chromium casting alloys with investment, J. Dent. Res. 45: 1516, **1966**.

Appel E.: Über Expansion und kontraktion von Goldlegierungen und ihrem Ausgleich beim. Guss durch entsprechende Massnahmen. Med. Diss. München **1983.**

Asgar K., Lawrence W.N. and Peyton F.A.: Further investigations into the nature of hygroscopic expansion of dental casting investments. J. Prosth. Dent. 8:673, **1958.**

Beeck K.H.: Prüfungsergebnisse zahnärztlicher Gussverfahren und ihrer praktischen Auswertung. Dtsch. zahnärztl. Z. 13: **1970**

Craig R. G.: Restorative dental materials. Sixth edition C.V. Mosby Company. St. Louis - Toronto - London, **1980**.

Dechent K. und Klotzer W.T.: Vergleichende Werkstoffprüfung dentaler Einbettmassen nach der A.D.A. Spezifikation Nr. 2 Dental Labor 24: 1511, **1976**.

Dreyer JØrgensen, K.: Prüfungsergebnisse zahnärztlicher Gussverfahren Dtsch. zahnärztl. Z. 13: 461, **1958**.

Δρούκας Β.Χ.: Τα ειδικά πυροχώματα στην Ακίνητη Προσθετική (φωσφορικού τύπου, πυριτικού τύπου). «Σύγχρονος Οδοντίατρος, τόμος Α, τευχ. 1, Σεπτέμβιος - Οκτώβριος, **1980**.

Earnshaw R.: The casting shrinkage of dental cobalt - chromium alloys. Austr. dent. J. 3: 159, **1958**.

Earnshaw R.: The effects of additives on the thermal behaviour of gypsum - bonded casting investments. Part. I. Aust. Dent. J. 20:27, **1975**.

Earnshaw R.: Investments for casting cobalt - chromium alloys. Br. Dent. J. 108:389 and 429, **1960**.

Ebersbach W.G., Gehre und P. Kaplan: Ein Beitrag zum thermovolumetrischen Verhalten von Modellgusseinbettmassen. Dtsch. Stomat. 9: 659, **1967.**

Ebersbach W. und Gehre G.: Experimentelle Untersuchungen an Modellguss - Werkstoffen unter Berücksichtigung des Dimensionsverhaltens in einzelnen Arbeitsabschnitten, Zahntechnik 11: 125, **1970**.

Finger W.: Thermische Untersuchungen an Einbettmassen. Dtsch zahnärztl. Z. 28: 598,**1973**.

Franz G.: Dentalgipse, C. Hanser Verlag, München **1981**

Freesmeyer W.B., Hambrok H. J. und Körber, E.: Dimensionsänderungen an verblendeten Kronen Dtsch. zahnärztl. Z.34: 190, **1979**.

Freesmeyer W.B.: Expansion einer Modellgusseinbettmasse in Abhängigkeit von der Verarbeitung Das Dental Labor. 28, Jahrgang Heft 5, **1980**.

Fuchs P., Henning G. und Springer O.: Thermoanalytische Untersuchungen an gips - und phosphatgebundenen Einbettmassen. Dtsch zahnärztl. Z.30: 589, **1975**.

Gehre A.: Experimentelle Untersuchungen zur festen Schwindung zahnärztlicher Legierungen Dtsch. Stomat. 17: 20, **1967.**

Hollenbach G.M.: Simple technic for accurate castings: new and original method of vacuum investing. JADA 36:391, **1948**.

Jones D.W. and Wilson H.J.: Setting and hygroscopic expansion of investments, Br. Dent. J. 129:22, **1970**.

Καφούσιας Κ. Ν.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984.**

Klammert A. und Rodiger S.: Prüfungen des Expansions verhaltens neuerer gipshaltiger Einbettmassen.Zahntechnik 16: 441, **1975**.

Knischewsli / Grosse: Werkstoffkunde Nichtmetalle. Verlag Neuer Merkur, München, **1980**

Kollmannsperger P. und G. Sauer: Vergleichende Untersuchungen über die Abbindeexpansion von Einbettmassen. Dtsch zahnärztl Z.38: 227–229, **1983**.

Lenz E.: Neuere und Rationalisierungscerfahrenin der Prothetik unter zahnärztlichen Aspekten Zahnärztekalender der DDR. Volk und Gesundheit Berlin, **1968**.

Lenz E. und D. Welker.: Untersuchungen der Abbindeexpansion und des thermocolumetriscen Verhaltens von Einbettmassen Dtsch. Stomat. 22: 161, **1972.**

Lewis A.J.: The influence of the refractory investment on the development of porosity in cast structures.Aust. Dent. J. 21: 172, **1967**.

Lewis A.J.: Mould reaction with gypsum bonded refractory investments. Aust. Dent. J. 21: 172, **1976**.

Lyouv Dickson G. and Schoonover I.C.: Effectiveness of vacuum investing in the elimination of surface defects in gold castings. JADA 46: 197, **1953**.

Mahler D. B. and Ady A. B..: The influence of various factors on the effective setting expansion of casting investments. J. Prosth. Dent. 13: 365, **1963**

Mahler D.B. and Ady A.B.: The effect of water bath on hygroscopic casting techniques. J. Prosth Dent. 15:1115, **1965**.

Martin K.M.: An investigation of the effect of water/powder ratio on the accuracy of the fit of gold alloy castings. Aust. D. J. 1: 202, **1956**

Neiman R. and Sarma A.C.: Setting and thermal Reactions of Phosphate Investments J. dent. Res. 59, **1978 .**

Nishiyama M. and Ohwa M.: Refractory Die – Investing Technique: The Tendencies of setting expansion on Die – Investment in the Process of Constructing Working Models J. Nihon Univ. Sch. Dent. 22: 245, **1980.**

O'Brien W.J. and Nielsen J.P.: Decomposition of gypsum investment in the presence of carbon, J. Dent. Res 38:541, **1959**.

O'Brien W.J. and Ryge G.: An outline of dental Materials and their Selection W. B. Saunders Co, Philadelphia, **1978**.

Pelgado V.P. and Peyton F.A.: The hygroscopic setting expansion of a dental casting investment. J. Prosth. Dent. 3: 423, **1953**

Prenz D.: Untersuchung über Veränderungen der Einbettmassen im Vakuum. Dtsch. Stomat. 14: 241, **1964**.

Rehberg H.I.: Untersuchungen zur Abhängigkeit der thermischen Expansion von Einbettmassen Dtsch. zahnärztl. Z. 25: 852, **1970.**

Sauer G.: Untersuchung über die Vergiessbarkeit von Ni–Cr Legierungen unter besonderer Berücksichtigung der Passgenauigkeit. Habil Schz. FU– Berlin **1980**.

Schnell R.J., Mumford G. and Phillips R.W.: An evaluation of phosphate bonded investments used with a high fusing gold alloy. J. Prost. Dent. 13:324, **1963**.

Skinner E.W. and Degni F.: Hygroscopic expansion of dental investments. JADA 54:603, **1957**.

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Taege F.: Untersuchungen über die hygroskopische Expansion von Einbettmassen. Dtsch. zahnärztl. Z.13: 2, **1958.**

Wagner E.: Werkstoffkunde der Dental – Edelmetall – Legierungen. Verlag Neuer Merkur, München **1980**.

13. Κεριά

Τα κεριά είναι εύπλαστα και εύκολα στην επεξεργασία τους οδοντιατρικά υλικά. Οι ιδιότητες αυτές, μαζί με την ικανότητά τους να δέχονται εύκολα διορθώσεις στο στάδιο της κατασκευής των προπλασμάτων, τα έχουν κάνει αναντικατάστατα στην καθημερινή οδοντιατρική πράξη.

Το κερί είναι ένα από τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη αποτυπωμάτων στην οδοντιατρική. Σήμερα, χρησιμοποιείται στο εργαστήριο για την κατασκευή οδοντοστοιχιών, στεφανών, γεφυρών, ενθέτων κ.λπ. και στην κλινική πράξη για την κατασκευή ενθέτων με την άμεση μέθοδο. Είναι φυσικό λοιπόν, ανάμεσα στις ιδιότητες του κεριού, να παίζουν πρωτεύοντα ρόλο η πιστή απόδοση του σχήματος και η εύκολη επεξεργασία του.

Τα κεριά προέρχονται τόσο από το ζωικό, όσο και από το φυτικό βασίλειο, ενώ τελευταία λαμβάνονται και από τους αποστακτήρες των χημικών εργοστασίων. Από χημική άποψη δεν ταξινομούνται σε μια ορισμένη κατηγορία και η χημική τους σύσταση διαφέρει ανάλογα με την προέλευσή τους. Παρ' όλα αυτά, έχουν πολλές κοινές φυσικές ιδιότητες, που επιτρέπουν την ταξινόμησή τους κάτω από τη γενική ονομασία «κεριά».

Οι ιδιότητες αυτές είναι:

1. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι στερεά και διαφανή έως αδιαφανή.

2. Μεταξύ 30° και 50°C γίνονται εύπλαστα και μεταξύ 50° και 60°C λειώνουν χωρίς να διασπώνται.

3. Σε ρευστή κατάσταση δεν είναι ινώδη.

4. Ορισμένα εμφανίζουν κάποιο βαθμό κρυσταλλικότητας.

5. Στιλβώνονται εύκολα και δε διαβρέχονται από το νερό.

6. Πρακτικά, δεν αφήνουν κατάλοιπα κατά την πυράκτωσή τους παρουσία αέρα.

Το πρώτο είδος κεριού, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην οδοντιατρική, ήταν το κερί της μέλισσας για τη λήψη αποτυπωμάτων. Σήμερα, τα κεριά που χρησιμοποιούνται δεν αποτελούνται μόνο από ένα είδος κεριού, αλλά είναι μίγματα φυσικών και συνθετικών κεριών με ορισμένες ποσότητες φυσικών ή συνθετικών ρητινών.

Τα βασικότερα συστατικά των οδοντιατρικών κεριών είναι τα φυτικά κεριά, όπως η καρναούμπα και η καντελίλα, τα ορυκτά (παραφίνη, κεροσίνη), καθώς και το κερί της μέλισσας ή το σπερματσέτο, τα οποία ανήκουν στα ζωικά λίπη.

Από χημικής πλευράς, τα κεριά είναι εστέρες ανώτερων αλκοολών με λιπαρά οξέα. Αυτό τα κάνει να μοιάζουν με τα λίπη, τα οποία είναι εστέρες ανώτερων λιπαρών οξέων με γλυκερόλη, γι' αυτό και ονομάζονται γλυκερίδια.

Τα κεριά, όπως και τα λίπη, είναι οργανικές ενώσεις αδιάλυτες στο νερό και το ψυχρό οινόπνευμα και ευδιάλυτες στο χλωροφόρμιο, τη βενζίνη και τον αιθέρα. Η φυσική και

χημική συγγένεια των κεριών με τα λίπη διευκολύνει την ανάμιξή τους, πράγμα πολύ συνηθισμένο στα σύγχρονα συνθετικά κεριά. Σαν έκδοχα των κεριών χρησιμοποιούνται φυσικές ρητίνες, όπως το κολοφώνιο ή η σανδαράχη, οι οποίες είναι δυσδιάλυτες ουσίες και διαλύονται μόνο σε μικρό βαθμό από οργανικούς διαλύτες.

Τελευταία, στην οδοντιατρική, υπάρχουν και συνθετικά κεριά με ρητίνες, τα οποία έχουν σταθερότερες φυσικές ιδιότητες από τα φυτικά. Οι μεταβολές στη σύνθεση των κεριών, με την προσθήκη των διαφόρων ουσιών που αναφέρθηκαν, αποσκοπούν στην κατασκευή κεριών με διαφορετικές ιδιότητες, τα οποία να ανταποκρίνονται στη χρήση για την οποία προορίζονται.

Τα χημικά συστατικά τόσο των φυσικών, όσο και των συνθετικών κεριών προσδίδουν σ' αυτά ορισμένες χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες, οι οποίες είναι καθοριστικές για τη χρησιμοποίησή τους. Φυσικά κεριά είναι εκείνα που βρίσκονται στη φύση, ενώ συνθετικά είναι εκείνα που παράγονται στο εργαστήριο. Τα έκδοχα που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των κεριών, μπορεί να είναι φυσικά υλικά ή συνθετικά προϊόντα.

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά για κάθε τύπο οδοντιατρικού κεριού, επιτυγχάνονται με την ανάμιξη των κατάλληλων φυσικών και συνθετικών έκδοχων. Στον πίνακα 13.1. αναγράφονται τα βασικά συστατικά των σύγχρονων οδοντιατρικών κεριών.

Πίνακας 13.1. Σύνθεση οδοντιατρικών κεριών*

Φυσικά κεριά	Συνθετικά κεριά	Έκδοχα
Ορυκτά		
Παραφίνη (μικροκρυσταλλική)	Acravax	Τριστεατικό γλυκερίδιο
Οζοκηρίτης	Aerosol O.T.	Έλαια
Κεροσίνη	Castor wax	Τερεβινθίνη
Ορoκηρίτης	Elexo wax	Χρώματα
		Φυσικές ρητίνες
Φυτικά		Κολοφώνιο
Καρναούμπα		Κόπαλ
Καντελίλλα		Ντάμμαρ
Ιαπωνικό κερί		Σανδαράχη
Ουρικούρι		Μαστίχα
Βούτυρο του κακάο		Ζωικές ρητίνες
		Βερνίκι (Shellac)
Ζωικά		Συνθετικές ρητίνες
Κήτειον σπέρμα (κν. σπερματσέτο)		
Κερί μέλισσας		

* Αδάμ Α. Οδοντιατρικά Υλικά.

13.1. Φυσικά κεριά

Στο παρελθόν, τα κεριά είχαν ταξινομηθεί ανάλογα με την προέλευσή τους σε: α. ορυκτά, β. φυτικά και γ. ζωικά κεριά. Μια καλύτερη, όμως, κατάταξη είναι εκείνη που βασίζεται στη χημική τους σύνθεση. Οι δύο κύριες ομάδες των οργανικών συστατικών που περιέχονται στα κεριά είναι οι υδρογονάνθρακες και οι εστέρες (μερικά κεριά περιέχουν επίσης ελεύθερες αλκοόλες και οξέα).

Τα περισσότερα ορυκτά κεριά έχουν σαν κύρια συστατικά τους υδρογονάνθρακες με 17 - 44 άτομα άνθρακα, όπως φαίνεται στον τύπο:

$$CH_3 - (CH_2)_{15\text{-}42} - CH_3$$

Στα φυτικά κεριά, οι υδρογονάνθρακες είναι κεκορεσμένοι (αλκάνια), με 19 - 31 άτομα άνθρακα, που εμφανίζονται στην αλυσίδα σε θέσεις με περιττούς αριθμούς. Τα ζωικά κεριά περιέχουν σημαντικές ποσότητες εστέρων και η καρναούμπα (κερί από φυτά) περιέχει 85% αλκυλεστέρες διαφόρων ειδών. Στο κερί μελισσών, ο κύριος εστέρας είναι η μελισσιλική παλμιτίνη

$$(C_{15}H_{31}\ C - C_{30}H_{16}),$$

η οποία είναι προϊόν αντίδρασης της μελισσιλικής αλκοόλης και του παλμιτικού οξέος.

Τα φυτικά και τα ζωικά κεριά περιέχουν επίσης οξέα, αλκοόλες, υδρογονάνθρακες και ρητίνες.

Όπως φαίνεται και από τη σύντομη αυτή περιγραφή της σύστασής τους, τα φυσικά κεριά είναι σύνθετες ενώσεις οργανικών ουσιών σχετικά υψηλού μοριακού βάρους. Η σύστασή τους, επίσης, ποικίλλει ανάλογα με την πηγή και το χρόνο της συλλογής. Επομένως, οι κατασκευαστές οδοντιατρικών κεριών πρέπει να καταφύγουν στην ανάμιξη διαφόρων ομάδων, για να εξασφαλίσουν τις κατάλληλες ιδιότητες για κάθε συγκεκριμένη εφαρμογή.

13.2. Συνθετικά κεριά

Τα τελευταία χρόνια, χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική και τα συνθετικά κεριά, τα οποία, όμως, παρά τη σχετικά αυξημένη χρήση που τους γίνεται, δεν είναι σε θέση να αντικαταστήσουν τα φυσικά κεριά.

Τα συνθετικά κεριά διαφέρουν από τα φυσικά σε ορισμένα άλλα χαρακτηριστικά, λόγω του υψηλού βαθμού καθαρότητας (ραφιναρίσματος) που εμφανίζουν, σε αντίθεση με τα κεριά φυσικής προέλευσης, τα οποία συχνά περιέχουν διάφορες ακαθαρσίες.

Ορισμένα από τα συνθετικά κεριά που υπάρχουν στο εμπόριο είναι:

1. Κεριά πολυαιθυλένιου
2. Κεριά πολυοξυαιθυλενο-γλυκόλης
3. Αλογονωμένα κεριά υδρογονανθράκων
4. Υδρογονωμένα κεριά
5. Κεριά εστέρων αλκοολών και οξέων.

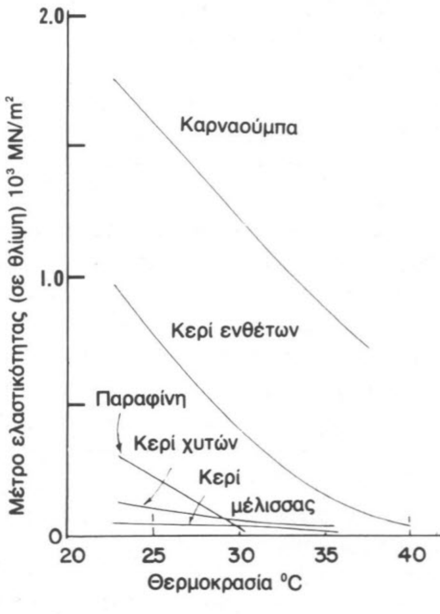
Τα πολυμερή του πολυαιθυλενίου, με μοριακό βάρος από 2.000 έως 4.000, είναι κεριά που τήκονται στους 100° - $105^{o}C$. Τα κεριά αυτά έχουν παρόμοιες ιδιότητες με τα κεριά παραφίνης υψηλού μοριακού βάρους, που λαμβάνονται από το πετρέλαιο. Τα κεριά πολυοξυαιθυλενίου είναι πολυμερή της αιθυλικής γλυκόλης και έχουν θερμοκρασία τήξης από 37° - $63^{o}C$. Τα κεριά αυτά εμφανίζουν περιορισμένη συμβατότητα με άλλα κεριά και έχουν την τάση να σκληρύνονται σε λεπτότατα φύλλα. Τα χρησιμοποιούμε σε περιπτώσεις που χρειαζόμαστε εύπλαστα κεριά.

13.3. Μηχανικές ιδιότητες

Ορισμένες από τις μηχανικές ιδιότητες των κεριών, όπως το όριο αναλογίας, το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή στη θλίψη, εμφανίζουν χαμηλές τιμές σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές άλλων υλικών. Επιπλέον στα κεριά, οι παραπάνω ιδιότητες εξαρτώνται πάρα πολύ από τη θερμοκρασία.

Στην εικόνα 13.1. φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας διαφόρων κεριών σε θερμοκρασίες μεταξύ 23° και 40°C. Τις υψηλότερες τιμές εμφανίζει το κερί καρναούμπα και τις χαμηλότερες το κερί μέλισσας.

Στο κερί καρναούμπα το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται από 1790 σε 759 MN/m² (260.000 σε 110.000 lb/in²), όταν η θερμοκρασία ανέβει από 23° σε 37°C. Το κερί παραφίνης εμφανίζει έντονη μείωση του μέτρου ελαστικότητας σε θερμοκρασίες



Εικ. 13.1. Μέτρο ελαστικότητας διαφόρων κεριών σε σχέση με τη θερμοκρασία (R. Craig).

μεταξύ 23° και 30°C (από 310 σε 27.6 MN/m² ή από 45.000 σε 4.000 lb/in²). Το κερί ενθέτων, που αποτελείται από 75% παραφίνη και 25% κερί καρναούμπα, εμφανίζει μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας από 760 σε 48.2 MN/m² (από 110.000 σε 7.000 lb/in²) μεταξύ 23° και 40°C.

Το μέτρο ελαστικότητας του κεριού ενθέτων έχει ιδιαίτερη σημασία κατά την υγροσκοπική διαδικασία χύτευσης, κατά την οποία το κέρινο πρότυπο υπόκειται σε τάσεις από τη διαστολή του πυροχώματος κατά την πήξη, που έχουν σαν αποτέλεσμα ανομοιόμορφη παραμόρφωση του κέρινου πρότυπου. Μπορούμε να περιορίσουμε στο ελάχιστο αυτή την παραμόρφωση, χρησιμοποιώντας κεριά με διαφορετικό μέτρο ελαστικότητας για τα διάφορα τμήματα του κέρινου πρότυπου. Για παράδειγμα, σε μια στεφάνη τα πλάγια τοιχώματα διαμορφώνονται με κερί ενθέτων και οι μασητικές επιφάνειες με λεπτό πράσινο κερί για χυτά. Στη θερμοκρασία που αναπτύσσεται κατά την πήξη του πυροχώματος, η αναλογία του μέτρου ελαστικότητας του κεριού ενθέτων, προς εκείνο του λεπτού πράσινου κεριού είναι 7:1. Η αναλογία αυτή είναι περίπου εκείνη που χρειάζεται, για να εξασφαλιστεί σε πολλά κέρινα πρότυπα ομοιόμορφη διαστολή στην επιφάνεια σύγκλεισης και στην περιοχή της στεφάνης, που αντιστοιχεί στην παρυφή των ούλων. Το όριο αναλογίας και η αντοχή στη θλίψη των κεριών που φαίνονται στην εικόνα 13.1., εμφανίζουν την ίδια κατεύθυνση με το μέτρο ελαστικότητάς τους.

Το όριο αναλογίας του κεριού καρναούμπα μειώνεται από 11.0 σε 5.5 MN/m² (1600 σε 800 ib/in²) από τους 23° στους 37°C.

Το κερί ενθέτων εμφανίζει μείωση στην τιμή του ορίου αναλογίας από 4.82 σε 0.21 MN/m² (700 σε 30 lb/in²) σε θερμοκρασίες μεταξύ 23° και 40°C. Η αντοχή στη θλίψη

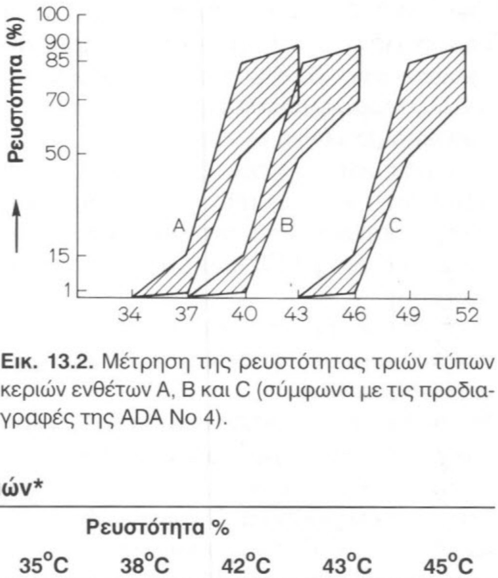
του κεριού ενθέτων μειώνεται από 82.7 σε 0.48 MN/m^2 (12.000 σε 70 lb/in^2), πάνω από το ίδιο θερμοκρασιακό διάστημα.

Το κερί ενθέτων θα μπορούσε να θεωρηθεί σαν εύθραυστο υλικό, αν και σε τάσεις κάτω από το όριο αναλογίας του, εμφανίζει ρευστότητα και γλοιότητα.

13.4. Ρευστότητα (Flow)

Η έννοια της ρευστότητας συνδέεται με το κερί σε ρευστή κατάσταση και είναι ταυτόσημη με τη γλοιότητά του, η οποία εκφράζει τη δύναμη της εσωτερικής τριβής των μορίων του κατά την μεταξύ τους κίνηση. Κάτω, όμως, από το σημείο τήξης του κεριού, η ρευστότητα είναι ταυτόσημη με την πλαστικότητά του, δηλαδή με το βαθμό παραμόρφωσης του κεριού υπό ορισμένη θερμοκρασία και δεδομένη πίεση. Η ρευστότητα του κεριού εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία και αυξάνει προοδευτικά, όσο αυτή πλησιάζει πρός το σημείο τήξης του κεριού. Στον πίνακα 13.2. αναγράφεται ο βαθμός ρευστότητας διαφόρων οδοντιατρικών κεριών σε διάφορες θερμοκρασίες. Μεγάλη σημασία έχει το ποσοστό της ρευστότητας του κεριού σε ορισμένες θερμοκρασίες, ειδικά αν πρόκειται για κερί το οποίο προορίζεται για ειδική χρήση, όπως π.χ. για κατασκευή ενθέτων στο στόμα. Στην περίπτωση αυτή, το κερί πρέπει να έχει μεγάλη ρευστότητα (περίπου 70 - 90% στους 45°C) κατά την τοποθέτησή του στο στόμα, ενώ στη θερμοκρασία του στόματος (37°C) η ρευστότητά του δε θα πρέπει να ξεπερνάει το 1%.

Για τη μέτρηση της ρευστότητας, κατασκευάζονται από κερί κυλινδρικά δοκίμια (διάμετρος 10mm, ύψος 6mm), τα οποία τοποθετούνται σε νερό με τη θερμοκρασία της δοκιμής και επιβαρύνονται αξονικά με ένα βάρος 2,0 kg για 10 min. Η ελάττωση του ύψους που επιτυγχάνεται με τον τρόπο αυτό, εκφράζεται σε εκατοστιαία αναλογία (Εικ. 13.2.).



Εικ. 13.2. Μέτρηση της ρευστότητας τριών τύπων κεριών ενθέτων Α, Β και C (σύμφωνα με τις προδιαγραφές της ADA No 4).

Πίνακας 13.2. Ρευστότητα οδοντιατρικών κεριών*

Κεριά	Σημείο τήξης °C	Ρευστότητα % 28°C	30°C	35°C	38°C	42°C	43°C	45°C
Ενθέτων (σκληρό)	68.3-71.1	–	0.3	0.8	1.0	56.0	65.0	75.7
Ενθέτων (κοινό)	68.3-71.1	–	0.5	2.4	6.0	70.0	76.0	83.0
Χυτών	64.4-70.0	–	0.6	2.5	25.0	79.0	81.0	84.0
Βασικών πλακών	68.3-71.1	–	0.5	1.7	2.7	73.0	79.0	84.3
Συγκολλητικό	60.0-62.7	1.5	2.5	83.0	89.0	92.0	92.8	93.9

* Αδάμ, Α. Οδοντιατρικά υλικά.

13.5. Θερμοκρασιακό διάστημα τήξης

Επειδή τα κεριά αποτελούνται από παρόμοιους τύπους μορίων, διαφορετικού μοριακού βάρους ή και από διαφορετικούς τύπους μορίων με διαφορετικό πάλι μοριακό βάρος, δεν τήκονται σε μια ορισμένη θερμοκρασία (σημείο τήξης), αλλά εμφανίζουν ένα θερμοκρασιακό διάστημα τήξης. Στην εικόνα 13.3., φαίνονται τα θερμοκρασιακά διαστήματα τήξης ενός κεριού παραφίνης, ενός κεριού καρναούμπα και ενός μίγματος αυτών των δύο. Οι καμπύλες είναι διαφορικά θερμογραφήματα.

Η περιοχή τήξης της παραφίνης είναι από 44° έως 62°C και της καρναούμπα από 50° έως 90°C. Στο μίγμα παραφίνης 75% και καρναούμπα 25%, βρέθηκε ότι η παραφίνη έλειωσε στις ίδιες βασικά θερμοκρασίες, αλλά η θερμοκρασία τήξης του κεριού καρναούμπα μειώθηκε ελαφρά.

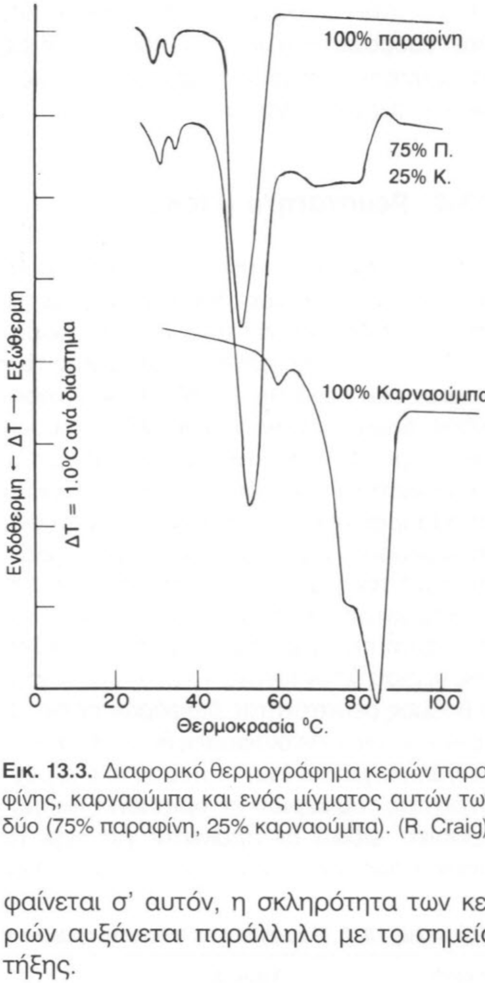
Η σημαντικότερη παρατήρηση είναι, ότι η προσθήκη καρναούμπα στην παραφίνη αύξησε σημαντικά την περιοχή τήξης στους 44°C, από τους 18°C που έχει η παραφίνη μόνη της.

Η επίδραση των αναλογιών παραφίνης - καρναούμπα στο διάστημα τήξης φαίνεται στην εικόνα 13.4.

Η παρουσία 2.5% καρναούμπα έχει μικρή επίδραση στο θερμοκρασιακό διάστημα τήξης, το οποίο όμως αυξάνεται απότομα, όταν η καρναούμπα αυξηθεί σε 10%.

Αν και η προσθήκη καρναούμπα σε ποσότητα μεγαλύτερη από 10% δεν έχει καμιά επί πλέον επίδραση στο θερμοκρασιακό διάστημα τήξης, για ορισμένες εφαρμογές είναι αναγκαία μεγαλύτερα ποσά καρναούμπα, προκειμένου να ελεγχθούν η ρευστότητα και οι μηχανικές ιδιότητες.

Στον πίνακα 13.3. αναγράφεται η θερμοκρασία τήξης ορισμένων κεριών. Όπως

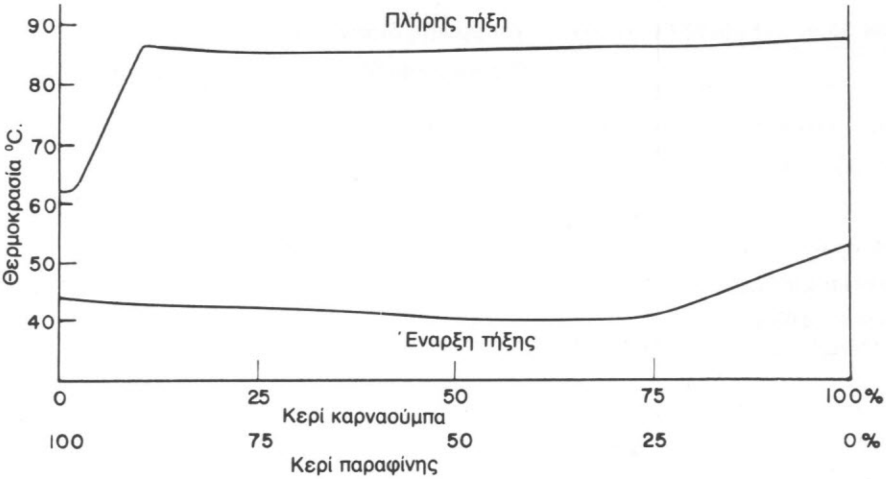


Εικ. 13.3. Διαφορικό θερμογράφημα κεριών παραφίνης, καρναούμπα και ενός μίγματος αυτών των δύο (75% παραφίνη, 25% καρναούμπα). (R. Craig).

φαίνεται σ' αυτόν, η σκληρότητα των κεριών αυξάνεται παράλληλα με το σημείο τήξης.

13.6. Θερμική διαστολή

Το κερί, όπως όλα τα στερεά, διαστέλλεται όταν θερμαίνεται και συστέλλεται όταν ψύχεται. Η θερμική αυτή αντίδραση του φυσικού κεριού, μπορεί να επηρεαστεί μέχρις ενός σημείου από διάφορες προσμί-



Εικ. 13.4. Περιοχή τήξης μιγμάτων κεριού παραφίνης και καρναούμπα (R. Craig).

Πίνακας 13.3. Θερμοκρασίες τήξης διαφόρων κεριών*

΄Ονομα	Θερμοκ.τήξης	Σκληρότητα
Κερί καρναούμπα	~ 80°C	σκληρά
Κολοφώνιο	85-90°C	↑
Βερνίκι (Shellac wax)	68-75°C	
Παραφίνη	45-58°C	
Κεροσίνη	70-90°C	↓
Κερί μέλισσας	55-65°C	μαλακά

* K. Eichner

ξεις, όπως συμβαίνει στα σύνθετα κεριά.

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής των σύγχρονων σύνθετων κεριών είναι πολύ πιο μεγάλος, από των άλλων οδοντιατρικών υλικών (Πίν. 13.4.). Σε σύγκριση με τα άλλα οδοντιατρικά υλικά, τα κεριά έχουν την εντονότερη θερμική αντίδραση και ο συντελεστής θερμικής διαστολής τους είναι αισθητά υψηλότερος.

$(350 \times 10^{-6} /^{o}C)$

Οι διάφοροι τύποι οδοντιατρικών κεριών εμφανίζουν, τόσο στη στερεή όσο και στην υγρή κατάσταση, διαφορετικό βαθμό διαστολής, η οποία αυξάνεται όσο η θερμοκρασία πλησιάζει στο σημείο τήξης κάθε κεριού (Πίν. 13.5). Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 20°C προκαλεί διαστολή μέχρι 0,7%, ενώ αντίθετα μείωση της θερμοκρασίας από τους 37° στους 25°C προκαλεί συστολή 0,35%.

Ο βαθμός της θερμικής διαστολής ενός κεριού επηρεάζεται και από τις συνθήκες της εργαστηριακής κατεργασίας, η οποία έχει προηγηθεί. Αναφέρεται ότι, αν ένα κερί

Πίνακας 13.4. Θερμικός συντελεστής γραμμικής διαστολής*

Κεριά	Θερμοκρασία °C	Συντελεστής x10^{-6} /°C
Παραφίνη (τήξη 38°C)	38-49	477.1
Κερί ενθέτων (σκληρό)	20-50	433.3
Δόντι (μύλη)	20-50	11.4
Πυριτική κονία	20-50	7.6
Οδοντιατρικό αμάλγαμα	20-50	25.4
Μεθακρυλικό μεθύλιο	20-50	81.0

* Αδάμ Α. Οδοντιατρικά Υλικά.

Πίνακας 13.5. Θερμική διαστολή οδοντιατρικών κεριών (%)*

Κεριά	Σημείο τήξης °C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
Ενθέτων (σκληρό)	68.3-71.1	0	0.12	0.22	0.35	0.70	1.10	1.30
Ενθέτων (κοινό)	68.3-71.1	0	0.14	0.26	0.40	0.72	1.00	1.10
Χυτών	64.4-70.0	0	0.10	0.20	0.36	0.70	0.85	1.00
Βασικών πλακών	68.3-71.1	0	0.03	0.09	0.24	0.48	0.71	0.80
Συγκολλητικά	60.0-62.7	0	0.09	0.20	0.34	0.50	0.76	1.12

Αδάμ, Α. Οδοντιατρικά Υλικά.

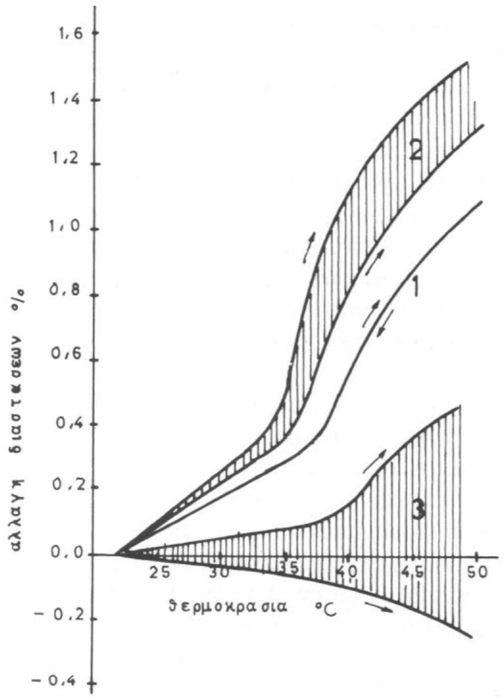
αφεθεί να κρυώσει κάτω από πίεση, κατά την επαναθέρμανσή του θα διασταλεί περισσότερο από ό,τι το ίδιο είδος κεριού, το οποίο έχει πήξει χωρίς τάση.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι κατά την επαναθέρμανση η απελευθέρωση των τάσεων που παραμένουν προστίθεται στην κανονική θερμική διαστολή, οπότε η τελική ολική διαστολή είναι μεγαλύτερη απ' ότι η κανονική.

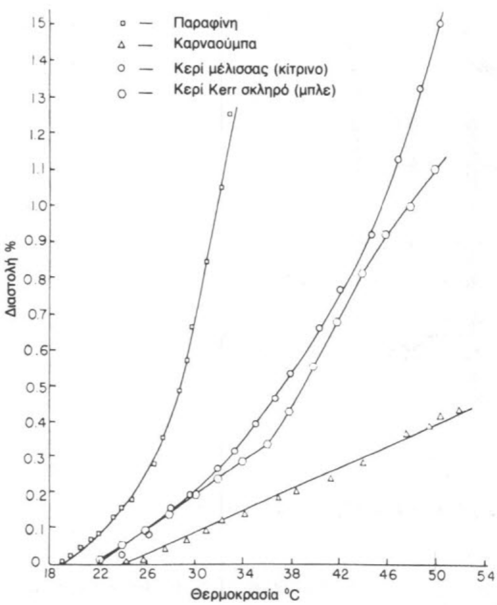
Αν το κερί ψυχθεί κάτω από εφελκυστικές τάσεις, οι τάσεις που απελευθερώνονται κατά την επαναθέρμανση, είναι αντίθετες προς τη θερμική διαστολή, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται χαμηλότερη θερμική διαστολή, απ' ό,τι η κανονική του χαλαρωμένου κεριού (Εικ. 13.5.).

Ορισμένα κεριά έχουν διαφορετικού βαθμού διαστολή σε διαφορετικά θερμοκρασιακά διαστήματα, όπως φαίνεται από την αλλαγή του σχήματος των καμπυλών για την παραφίνη, για το κερί μέλισσας και για ένα κερί ενθέτων, στην εικόνα 13.6.

Αφού ο συντελεστής θερμικής διαστολής του κεριού ενθέτων είναι τόσο μεγάλος, οι αλλαγές θερμοκρασίας στα κέρινα πρότυπα επηρεάζουν σημαντικά την ακρίβεια της κατασκευής.



Εικ. 13.5. Μεταβολή διαστάσεων κατά την επαναθέρμανση κέρινων πρότυπων, τα οποία έχουν ψυχθεί: 1. Σε κανονικές συνθήκες, 2. Υπό την επίδραση θλιπτικών τάσεων και 3. Υπό εφελκυστικές τάσεις.



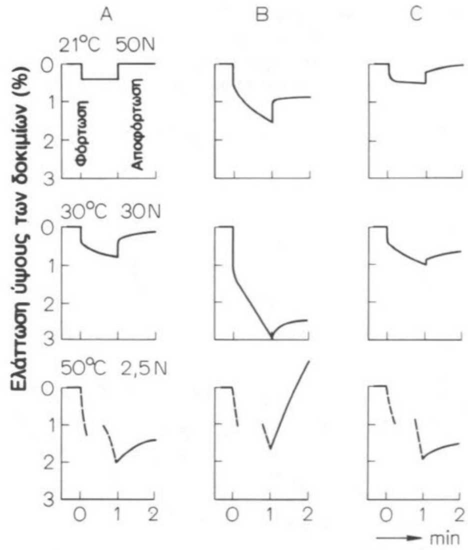
Εικ. 13.6. Καμπύλες θερμικής διαστολής τεσσάρων κεριών (R. Craig).

13.7. Ελαστικότητα και πλαστικότητα των κεριών

Η ελαστικότητα και η πλαστικότητα των κεριών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία. Σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία, όλα τα κεριά είναι σχετικά άκαμπτα και ψαθυρά. Γι' αυτό το λόγο, η καθαρά ελαστική παραμόρφωση που μπορεί να υποστούν, είναι περιορισμένη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η συμπεριφορά αλλάζει σε συνάρτηση με τη σύνθεση του κεριού. Αρχικά αυξάνεται η ευκαμψία, ενώ σύντομα αρχίζει να διαπιστώνεται αύξηση των μόνιμων παραμορφώσεων, όπως δείχνει ο έλεγχος της ρευστότητας. Η πλαστικο-ελαστική συμπεριφορά των διαφόρων κεριών του εμπορίου είναι διαφορετική. Στην εικόνα 13.7 φαίνεται η συμπεριφορά μερικών τύπων κεριών. Σε θερμοκρασία δωματίου (21°C), τα κεριά ενθέτων A και C εμφανίζουν μια καθαρά ελαστική συμπεριφορά. Στους 30°C, στη θερμοκρασία δηλαδή του δοντιού, ή σε υψηλές εργαστηριακές θερμοκρασίες, το κερί A εξακολουθεί να εμφανίζει μια σχεδόν τέλεια επαναφορά, ενώ το κερί C δεν επανέρχεται τελείως, αλλά παραμένει μέχρις ενός σημείου πλαστικά παραμορφωμένο.

Τελείως άλλες ιδιότητες δείχνει το μεσαίο κερί ενθέτων B, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για σύγκριση. Ούτε στο στόμα, ούτε στη θερμοκρασία δωματίου δείχνει ικανοποιητική ελαστική συμπεριφορά.

Απαραίτητη προϋπόθεση για τη λήψη συγ-



Εικ. 13.7. Η πλαστικοελαστική συμπεριφορά ορισμένων κεριών του εμπορίου (κατασκευή δοκιμίων σύμφωνα με τις προδιαγραφές). (K. Eichner).

κριτικών στοιχείων μέτρησης είναι οι σταθερές συνθήκες κατασκευής δοκιμίων, καθώς και ο σταθερός τρόπος μέτρησης. Για τα σκληρά κεριά ενθέτων, είναι πλεονέκτημα να εμφανίζουν σε θερμοκρασία δωματίου μια ελαστική επαναφορά, μετά από την επίδραση μικρής δύναμης. Μ' αυτό τον τρόπο, μικρές παραμορφώσεις, κατά την απομάκρυνση του κέρινου πρότυπου ενθέτων ή στεφανών, επανέρχονται.

13.8. Επίδραση τάσεων - στρέβλωση

Η πιο ασύμφορη και δύσκολη στην αντιμετώπισή της ιδιότητα των οδοντιατρικών κεριών είναι η στρέβλωση των κέρινων πρότυπων, η οποία συμβαίνει κατά την πήξη του κεριού και μετά απ' αυτή.

Αυτό οφείλεται στην έκλυση των εσωτερικών τάσεων, οι οποίες συσσωρεύονται μέσα στη μάζα του κεριού κατά την κατεργασία των πρότυπων.

Οι τάσεις αυτές απελευθερώνονται κατά το χρόνο πήξης του κεριού, αλλά και μετά την πήξη του. Η απελευθέρωση αυτή, όπως είναι φανερό, εκδηλώνεται με αλλαγή των διαστάσεων, η οποία φυσικά δεν είναι ομοιόμορφη. Όπου δηλαδή, υπάρχει μεγαλύτερη συσσώρευση τάσεων, εμφανίζεται μεγαλύτερη μεταβολή διαστάσεων. Η ανομοιομερής αυτή μεταβολή των διαστάσεων του κεριού, εξαιτίας της απελευθέρωσης των συσσωρευμένων στη μάζα του εσωτερικών τάσεων, κατά και μετά την πήξη του, εκδηλώνεται σαν στρέβλωση.

Αν μια κέρινη ράβδος θερμανθεί και καμφθεί, όπως φαίνεται στην εικόνα 13.8. και στη συνέχεια τοποθετηθεί για χρονικό διάστημα 24 ωρών σε νερό θερμοκρασίας δωματίου, θα παρατηρηθεί στο τέλος του χρόνου αυτού, ότι τα σκέλη της ράβδου θα έχουν απομακρυνθεί το ένα από το άλλο. Αυτό οφείλεται στην απελευθέρωση των εσωτερικών τάσεων, οι οποίες είχαν συγκεντρωθεί μέσα στη μάζα του κεριού, λόγω της επίδρασης εξωτερικής δύναμης. Η εξωτερική αυτή δύναμη, όπως είναι φυσικό, προκαλεί διαταραχή των μεσομοριακών αποστάσεων, δηλαδή η μάζα του σώματος βρίσκεται σε κατάσταση δραστικής μοριακής τάσης.



Εικ. 13. 8. Αλλαγή του σχήματος κέρινης ράβδου λόγω απελευθέρωσης τάσεων.

Η διαταραχή των μεσομοριακών αποστάσεων στα κεριά, μπορεί να προκληθεί είτε μετά από επίδραση εξωτερικών δυνάμεων, είτε ακόμη και με τις μεταβολές της θερμοκρασίας, όπως η απότομη ψύξη και η κατά τόπους αύξηση της θερμοκρασίας τους, λόγω τοποθέτησης μικρής ποσότητας λειωμένου κεριού στο ήδη κρύο κερί.
Η δραστική μοριακή κατάσταση δεν εμφανίζεται, αν το κερί λειώσει και αφεθεί να πήξει σε σταθερή θερμοκρασία, χωρίς να ασκηθεί καμιά εξωτερική δύναμη στη μάζα του. Στην περίπτωση αυτή, οι μεσομοριακές αποστάσεις δε διαταράσσονται, άρα το κερί βρίσκεται σε κατάσταση (φάση) σχετικής αδράνειας.
Η τάση μετάπτωσης, από τη φάση της δραστικής μοριακής κατάστασης στην κατάσταση σχετικής αδράνειας, είναι φυσικό φαινόμενο και οφείλεται στην αντίδραση των μορίων του κεριού.
Η μετάπτωση αυτή γίνεται αργά με την πάροδο του χρόνου. Στην πλαστική περιοχή ενός ζεσταμένου κεριού, τα άτομά του μετατοπίζονται σε σχέση με τα άλλα, χωρίς να αποχωρίζονται. Αυτό εξηγεί και την ικανότητα που παρουσιάζει το κερί για διαμόρφωση.
Στην περίπτωση της διαμόρφωσης του κέρινου πρότυπου στο ψυχρό εκμαγείο, το κερί ψύχεται γρήγορα και χάνει την πλαστικότητά του και τη δυνατότητα να εξισορροπήσει τις τάσεις που δημιουργήθηκαν κατά την επεξεργασία του. Αντίθετα, αν το κερί λειώσει και το αφήσουμε να πήξει σε θερμοκρασία δωματίου, χωρίς να επιδράσει στη μάζα του κάποια εξωτερική δύναμη, το κερί βρίσκεται σε φάση σχετικής αδράνειας με φυσιολογικές μεσομοριακές αποστάσεις.
Η μετάπτωση από τη φάση της δραστικής τάσης στη φάση της αδράνειας γίνεται σιγά-σιγά, κατά το στάδιο της χάλασης (relaxation), κατά το οποίο επέρχεται διάχυση των μορίων της ύλης. Τη διάχυση των μορίων του κεριού, υποβοηθά η αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, η οποία το κάνει ακόμα πιο πλαστικό.
Τάσεις δεν δημιουργούνται μόνο λόγω της επεξεργασίας του κεριού, αλλά και λόγω της σημαντικής συστολής ψύξης, κατά την επίστρωση του κεριού στο εκμαγείο, επειδή η ψύξη των διαφόρων τμημάτων κεριού που επιστρώνονται δε γίνεται ταυτόχρονα.
Τάσεις μπορούν επίσης να δημιουργηθούν, όταν η συρρίκνωση του κεριού παρεμποδίζεται από το σχήμα του εκμαγείου. Κατά τη διαμόρφωση π.χ. μιας στεφάνης, το σκληρό γύψινο κολόβωμα εμποδίζει το κερί να συσταλεί. Μ' αυτό τον τρόπο δημιουργούνται τάσεις, οι οποίες μπορεί να δημιουργήσουν συρρίκνωση του κέρινου πρότυπου, κατά την απομάκρυνσή του από το κολόβωμα.

13.9. Εξισορρόπηση των τάσεων

Πρακτικά, είναι αδύνατο να αποκλείσουμε τη δημιουργία τάσεων, κατά τα διάφορα στάδια επεξεργασίας των κέρινων πρότυπων. Οι τάσεις, όμως, αυτές είναι πολλές φορές καταστροφικές για το τελικό αποτέλεσμα της εργασίας, ιδιαίτερα σε πολύπλοκες κατασκευές εκτεταμένων στοματικών αποκαταστάσεων.
Το μέγεθος των τάσεων και την αναμενόμενη επίδρασή τους στο σχήμα της κατασκευής μπορούμε να επηρεάσουμε σε κάποιο βαθμό, αν πάρουμε κατάλληλα μέτρα. Εάν π.χ. η διαμόρφωση του κέρινου πρότυπου έγινε με κερί σε πλαστική κατάσταση, η αναμενόμενη παραμόρφωση θα είναι τόσο μικρότερη, όσο θερμότερο ήταν το κερί κατά τη διαμόρφωση.

Η διατήρηση των κέρινων πρότυπων σε χαμηλή σταθερή θερμοκρασία, η αποφυγή βίαιων χειρισμών, η εφαρμογή, όπου χρειάζεται, ελαφριάς αλλά ομοιόμορφης πίεσης, βοηθούν στο να μειωθεί η στρέβλωση σε μεγάλο βαθμό. Ακόμη, η αποφυγή προσθήκης ρευστού κεριού στο ήδη πηγμένο πρότυπο, η αποφυγή τοπικής υπερθέρμανσης ή επαφής με ζεστά εργαλεία, βοηθούν στην επίτευξη του ίδιου καλού αποτελέσματος.

Ο καλύτερος τρόπος για την αποφυγή στρέβλωσης, είναι η όσο το δυνατό γρηγορότερη επένδυση του κέρινου ομοιώματος με πυρόχωμα, οπότε το κερί δεν μπορεί να παραμορφωθεί, επειδή περιβάλλεται από ανένδοτο υλικό.

Αντίθετα, σε πολυμερή υλικά οι τάσεις μπορούν να εξισορροπηθούν χωρίς παραμόρφωση με τη θέρμανση, αρκεί να εξασφαλιστεί η διατήρηση του σχήματος. Τέτοιες όμως μέθοδοι, στην περίπτωση των κέρινων πρότυπων, παρουσιάζουν διαφορές τόσο στη θερμοκρασία που συστήνουν οι κατασκευαστές (30° - 40^oC), όσο και στο χρόνο και γι' αυτό πρέπει να συσχετίζονται με τον τύπο του κεριού που χρησιμοποιήθηκε. Έτσι, οι μέθοδοι αυτές δεν μπορούν να γενικευτούν και να έχουν εφαρμογή στην πράξη.

Νεώτερες έρευνες έδειξαν επίσης, ότι κατά την εφαρμογή αυτών των μεθόδων υπάρχει μεγάλος κίνδυνος παραμορφώσεων και επιβεβαίωσαν αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών (Phillips), που σύστηναν άμεση τοποθέτηση των κέρινων πρότυπων στο πυρόχωμα.

Γενικός κανόνας είναι ότι, η αναμενόμενη παραμόρφωση ενός κέρινου πρότυπου είναι τόσο μικρότερη, όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία διατήρησής του. Λόγω της διαπίστωσης αυτής, έχει διατυπωθεί η σύσταση, τα κέρινα πρότυπα επί των εκμαγείων να διατηρούνται στο ψυγείο, αν δεν πρόκειται να τοποθετηθούν αμέσως στο πυρόχωμα. Αυτό, όμως, είναι επίσης προβληματικό, γιατί λόγω των αυξομειώσεων της θερμοκρασίας κατά τις μετακινήσεις, από το δωμάτιο στο ψυγείο και από το ψυγείο στο δωμάτιο, το κερί συστέλλεται ή διαστέλλεται πολύ περισσότερο από το εκμαγείο και έχουμε πάλι ανακρίβειες στην εφαρμογή (ιδιαίτερα αν έχει επιστρωθεί το κολόβωμα με διαχωριστικό).

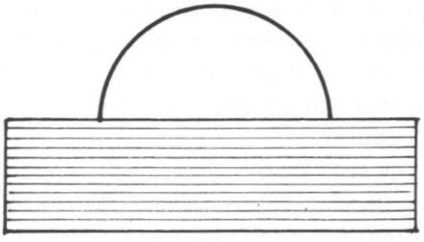
13.10. Διαβροχή του κεριού

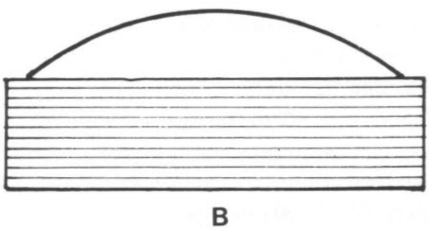
Η επιφάνεια του κεριού δε διαβρέχεται εύκολα από υδατικά διαλύματα και η διαβροχή (wetting) είναι τόσο μικρότερη, όσο σκληρότερο είναι το κερί. Επόμενο είναι, το κερί των εργασιών που επενδύονται με πυρόχωμα να μη διαβρέχεται εύκολα από αυτό. Η μικρή αυτή διαβροχή είναι δυνατόν να προκαλέσει ατέλειες στην επιφάνεια του χυτού, οι οποίες εκδηλώνονται ως προεξοχές (κόμποι), οπότε το χυτό θα έχει επιφάνεια κοκκώδη και όχι λεία.

Για να καταπολεμηθεί αυτό το φαινόμενο, πρέπει η επιφάνεια των ομοιωμάτων του κεριού να επαλειφθεί με κάποια ουσία, η οποία θα αυξήσει την επιφανειακή ενέργεια του κεριού (Εικ. 13.9.).

Μετά την επάλειψη, τα κέρινα ομοιώματα στεγνώνονται καλά με αέρα, γιατί η ύπαρξη υγρασίας στην επιφάνειά τους είναι δυνατόν να προκαλέσει τοπική αλλοίωση της σύστασης του πυροχώματος.

Οι ουσίες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν την επιφανειακή ενέργεια του κεριού, είναι σαπωνούχα κυρίως διαλύματα και κάνουν την επιφάνεια αυτή υδρόφιλη, με αποτέλεσμα την καλύτερη επαφή του πυροχώματος με το κέρινο ομοίωμα.





Εικ. 13.9. Διαβροχή της επιφάνειας του κεριού (Α) πρίν και (Β) μετά την επάλειψη της επιφάνειας με παράγοντα διαβροχής.

13.11. Οδοντιατρικά κεριά

Τα κεριά που προσφέρονται στο εμπόριο αποτελούν μίγματα από δύο ή περισσότερα είδη, τα οποία αναμιγνύονται μεταξύ τους σε ρευστή κατάσταση, έτσι που όταν κρυώσουν να αποτελούν ένα ενιαίο ομοιογενές μίγμα. Στη συνέχεια, αναφέρονται οι βασικές συνθέσεις μερικών οδοντιατρικών κεριών που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν υπάρχουν διαφορές από κατασκευαστή σε κατασκευαστή.

13.11.1. Κερί βασικών πλακών (συνήθως ροζ)

Χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή βασικών πλακών κατά την κατασκευή ολικών οδοντοστοιχιών, για την κατασκευή υψών άρθρωσης και γενικά για την κατασκευή πρότυπων, τα οποία πρόκειται να κατασκευαστούν από ακρυλική ρητίνη. Προσφέρεται σε δύο ποιότητες, για χρήση σε ψυχρά ή θερμά κλίματα ανάλογα.

Περιέχει κυρίως κηροσίνη (80%), κερί μέλισσας, καρναούμπα, φυσικές και συνθετικές ρητίνες.

13.11.2. Κερί ενθέτων

Χρησιμοποιείται για ένθετα, στεφάνες και ενδιάμεσα γεφυρών με την τεχνική της εξάχνωσης του κεριού. Ταξινομείται – ανάλογα με τη θερμοκρασία που μαλακώνει και τη ρευστότητά του – σε σκληρό, μέτριο και μαλακό (τύπος Α, Β, C, προδιαγραφή ADA No 4). Το κερί τύπου Β είναι σκληρό και χρησιμοποιείται για την κατασκευή ενθέτων με την άμεση μέθοδο. Το κερί τύπου C είναι μαλακό και χρησιμοποιείται για προκατασκευασμένα πρότυπα. Η πλήρης σύνθεση των κεριών για ένθετα δεν είναι απόλυτα γνωστή. Πάντως περιέχουν παραφίνη, καρναούμπα, κηροσίνη, κερί μέλισσας κ.ά.

Η τελειότητα ενός ενθέτου ή μιας στεφάνης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα του κέρινου πρότυπου, γεγονός το οποίο συνδέεται απόλυτα με τις φυσικές ιδιότητες του κεριού που θα χρησιμοποιηθεί. Έτσι, για την άμεση τεχνική κατασκευής ενός ενθέτου, θα πρέπει το κερί που θα χρησιμοποιηθεί να έχει ρευστότητα, στη θερμοκρασία του στόματος, όχι πάνω από 1%, ώστε να ελαττώνεται στο ελάχιστο η πιθανότητα παραμόρφωσής του, κατά την ώρα της αφαίρεσης από το στόμα, επειδή τότε αναπτύσσονται εφελκυστικές τάσεις. Επιπλέον, το κερί αυτού του τύπου θα πρέπει να μαλακώνει στους 38° - $42^{o}C$ περίπου. Σ' αυτή τη θερμοκρασία θα

πρέπει να έχει πλαστικότητα και ρευστότητα γύρω στο 50%, ώστε με ελαφριά πίεση να μπορεί να αποτυπώνει καλά τις λεπτομέρειες της κοιλότητας του δοντιού. Αν δεν έχει θερμανθεί σωστά, τότε η αποτύπωση θα είναι αφ' ενός ανακριβής, αφ' ετέρου γίνεται αναγκαία η άσκηση μεγαλύτερης πίεσης, πράγμα το οποίο οδηγεί σε συσσώρευση μεγαλύτερων εσωτερικών τάσεων στη μάζα του κεριού, με αποτέλεσμα τη στρέβλωση κατά την ώρα της χάλασης του υλικού. Αντίθετα, αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τα επιτρεπτά όρια θα δώσει μεν κερί με μεγάλη ρευστότητα, όμως η συμπίεσή του κατά το στάδιο της αποτύπωσης δεν θα είναι η σωστή, λόγω της έλλειψης συμπαγούς μάζας.

Το μαλάκωμα του κεριού θα πρέπει να είναι ομοιογενές και να γίνεται με προσοχή, αν είναι δυνατόν όχι πάνω από φλόγα, επειδή υπάρχει κίνδυνος εξαέρωσης των πτητικών συστατικών του, με αποτέλεσμα μεταβολή των ιδιοτήτων του ή δημιουργία περιοχών με τάσεις μέσα στη μάζα του.

Οι τύποι των κεριών που αναφέρει η A.D.A. στις προδιαγραφές και ειδικά ο τύπος B έχει τις ιδιότητες, οι οποίες ήδη αναφέρθηκαν.

Ο τύπος C σε θερμοκρασία 38° - 42°C έχει ρευστότητα που φτάνει το 15%.

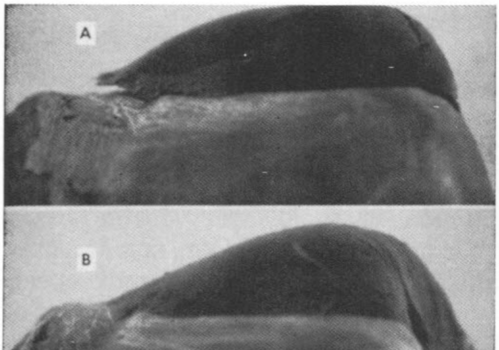
Στη θερμοκρασία των 46°C ο τύπος B έχει ρευστότητα 70 - 90%, ενώ ο τύπος C έχει την ίδια ρευστότητα στους 43°C και ο τύπος A στους 52°C.

Ειδικά ο τύπος B έχει καθορισμένες τιμές μέγιστης ανεκτής συστολής, από τη θερμοκρασία του στόματος στη θερμοκρασία του δωματίου, η οποία φτάνει το 0,4%, δηλαδή έχει συστολή 0.02% κατά βαθμό θερμοκρασίας. Επειδή και οι τρείς τύποι του κεριού για ένθετα κατά τη διαδικασία της χύτευσης εξαερώνονται, θα πρέπει το κατάλοιπο που αφήνουν, μετά την καύση τους στους 500°C, να μην είναι πάνω από 0.1%.

Όταν κατασκευάζονται κέρινα ομοιώματα σε γύψινα ή μεταλλικά κολοβώματα, το κερί τοποθετείται ή με πίεση αν βρίσκεται σε πλαστική κατάσταση ή με ενστάλαξη αν είναι ρευστό.

Με την ενστάλαξη, όμως, ρευστού κεριού πάνω σε κρύα εκμαγεία, πραγματοποιείται απότομη ψύξη των εξωτερικών στοιβάδων του κεριού, ενώ οι εσωτερικές είναι ακόμη σε ρευστή κατάσταση, οπότε κατά την πήξη και τη συστολή που επακολουθεί αυτό αποκολλάται από το κολόβωμα.

Για την αποφυγή αυτού του συμβάματος, θα πρέπει τα εκμαγεία να προθερμαίνονται ελαφρά, π.χ. κάτω από μια λάμπα, ώστε να αποκτούν θερμοκρασία η οποία να πλησιάζει κατά το δυνατόν αυτή του κεριού. Στην εικόνα 13.10. βλέπουμε τη διαφορά προσαρμογής λειωμένου κεριού σε δύο επιφάνειες με διαφορετική θερμοκρασία.



Εικ. 13.10. Σχέση των ορίων κέρινου ομοιώματος σε επαφή με ψυχρό μεταλλικό κολόβωμα (A) και με κολόβωμα της ίδιας θερμοκρασίας (B) (Craig).

13.11.3. Κερί χυτών εργασιών

Χρησιμοποιείται για την κατασκευή των κέρινων πρότυπων των χυτών εργασιών και μοιά-

ζει πολύ, ως πρός τη σύνθεση με το κερί ενθέτων. Διαφέρει, όμως, τόσο ως προς τη θερμοκρασία μαλακύνσεως, ροής και τήξης, όσο και ως προς την ελαστικότητα. Όπως και τα κεριά ενθέτων, εξαχνώνεται πλήρως στη θερμοκρασία των 482°C περίπου.

13.11.4. Συγκολλητικό κερί

Αποτελείται από μίγμα διαφόρων κεριών και ρητινών, μεταξύ των οποίων προεξάρχει το κολοφώνιο. Χρησιμοποιείται για την προσωρινή συγκόλληση των μονάδων των γεφυρών και τη μεταφορά τους από το εκμαγείο στο πυρόχωμα για συγκόλληση.

13.11.5. Κερί δήξης

Χρησιμοποιείται για ενδοστοματικές καταγραφές. Τα πιο κατάλληλα κεριά, για το σκοπό αυτό, παρασκευάζονται από κερί μελισσών ή από παραφίνη ή κεροσίνη. Ορισμένα απ' αυτά περιέχουν σκόνη αλουμινίου ή χαλκού. Τα κεριά αυτά πρέπει να διατηρούνται αναλλοίωτα μετά την απομάκρυνση από το στόμα.

13.11.6. Άλλα είδη κεριού

Στο εμπόριο προσφέρονται και άλλα είδη κεριών με ειδικές ιδιότητες, ανάλογες με τον προορισμό χρήσης τους. Η σύστασή τους ποικίλει, έτσι που να εμφανίζονται σε θερμοκρασία δωματίου από εύπλαστα μέχρι σκληρά και πορώδη. Χρησιμεύουν π.χ. για τη διαμόρφωση του τελειώματος των στεφανών, για την περιφερειακή απόφραξη των ατομικών δισκαρίων, για την τεχνική του φρεζαρίσματος κ.λπ.
Για την ακριβή σύνθεση και τις ειδικές ιδιότητες όλων αυτών των κεριών δεν υπάρχουν ακριβείς πληροφορίες και έρευνες. Επίσης, δεν υπάρχουν ανάλογες προδιαγραφές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αδάμ Α.Κ.: Οδοντιατρικά υλικά. Εκδόσεις Γ. Παρισιάνος, Αθήνα **1973**.

American Dental Association.: Guide to Dental Materials and Devices, 8th ed. Chicago, 111, American Dental Association **1977**.

Besier Th.: Über Fortmeränderungen des Modellwaches in Abhangigkeit von der Temperatur. Med. Diss. München **1930**.

Bucher, G.: Taschenbuch für die Wachsindustrie, Wiss. Verlagsgesellschaft m.b.H Sruttgart **1948.**

Council of dental materials and devices. Revised American Dental Association Specification No 4 for dental inlay casting wax. JADA 90:447, **1975.**

Craig R.G., Eick J.D., and Peyton F.A.: Properties of natural waxes used in dentistry, J. Dent. Res. 44:1308, **1965**.

Craig R.G., Eick J.D. and Peyton F.A.: Flow of binary and tertiary mixtures of waxes. J.Dent. Res. 45: 397 - 403, **1966**.

Craig R.G., Eick J.D. and Peyton F.A.: Strength properties of waxes at various temperatures and their practical application. J. Dent. Res. 46:300, **1967**.

Fusayama T.: Faktoren und Technik von Präzisionsgüssen. Quintessenz Ref. 1328, 12, **1959**.

Greener E.H., Harcourt J.K. and Lautenschlager E.P.: Materials Science in Dentistry, Williams and Wilkins Co., Baltimore **1972**.

Hollenback G.M. and Rhodes J.E.: A study of the behavior of pattern wax. J. South. Calif. State Dent. Assoc. 27:419, **1959**.

Hollenback G.M., Baum L. and Lund M.R.: A study of the stability of pattern wax. J. South. Calif. State Dent. Assoc. 29:210, **1961**.

Ilg. V.K.: Volumenänderungen bei der Verarbeitung unserer Gusswachse, Zahnärztl. Rdsch. 48: 1150, **1939**.

Inlay - Gusswachs - Normen.: ISO 1561 **(1975)**, ADA Nr 4 **(1976)**, BSI 3508 **(1962)**, AS 1582 **(1973)**, Vornorm DIN 13908, Japan JIS T 6503 **(1972)** 17. Übrige Wachs - Normen. AS 1453 **(1973)** - Modellierwachs, AS 1538 **(1973)** - Klebewachs ADA Nr 24 **(1971)** - Basisplattenwachs, DIN (Vorlage **1973**) Basisplatten wachs.

Καφούσιας Κ. Ν.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984.**

Kubasch W.: Guss - und Angusskronen. Med. Diss. München **1963**.

Lasater R.L.: Control of wax distrortion by manipulation, J. Am. Dental Assoc. 27:518, **1940**.

McCrone J.W.: Dental modelling waxes. A new approach to formulation, Br. Dent. J. 132:189, **1972**.

Marxkors R. und Meiners H.: Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. Hanser Verlag **1978**.

Maves: Action de la chaleur sur la distrortion des empreintes d' Inlay en cire. Ref. in Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 42: 430, **1932**.

Meiners H. und Unland H.: Einfluss der thermischen Wachsentspannung auf die Passgenauigkeit von Gusskronen Dtsch. zahnärztl. Z. 30: 116, **1975**.

Meiners H.: In Wichtige Ergebnisse für Zahntechnik Dental Labor XXVI: 1041, **1978**.

Mumford G., Phillips R. W.: Dimensional change in wax patterns during setting of gypsum investments. J. Dent. Res. 37: 351, **1958.**

Ohashi M. and Pattenbarger G.C. Melting, flow and thermal expansion characteristics of some dental and commercial waxes. JADA 72:1141, **1966**.

Phillips R.W. and Biggs D.M.: Distortion of wax patterns as influenced by storage time, storage temperatures, and temperature of wax manipulation, JADA 41:28, **1950**.

Powers J.M., and Craig R.G.: Thermomechanical Analysis of Commercial and Dental Waxes J. Dent. Res. 52, Abstract 42, **1973**.

Powers J.M., and Craig R.G.: Penetration of commercial and dental waxes, J. Dent. Res. 53:402, **1974**.

Rehberg H.J.: Ein Beitrag zur Frage der Prüfmethodik zahnärztlicher Wachse. Dtsch. zahnärztl. Z. 21: 1428, **1955**.

Skinner E.W., and Phillips R.W.: Science of dental materials, ed. 6. Philladelphia, W.B. Saunders Company, **1967**.

Smith D.C., Earnshaw R. and McCronie J.W.: Some properties of modelling and base plate waxes, Br. Dent. J. 118:437, **1968**.

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

14. Οδοντιατρικά κράματα για χυτές αποκαταστάσεις

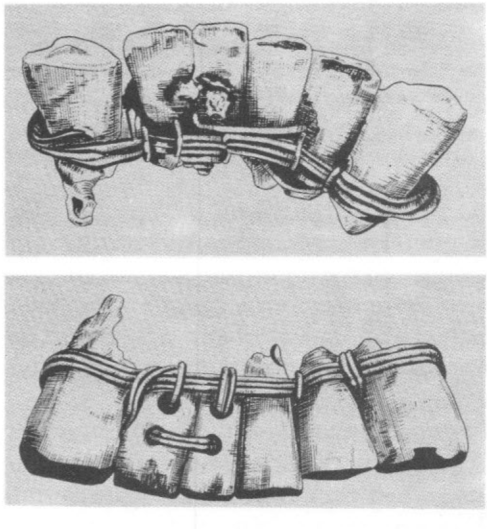
14.1. Σύντομη ιστορική αναδρομή

Από την πρώτη κιόλας στιγμή, που ο άνθρωπος συνειδητοποίησε την ανάγκη να αποκαθιστά την αναπηρία των χαμένων του δοντιών, άρχισε να αναζητεί υλικά, κατάλληλα να τα αντικαταστήσουν.

Όπως ήταν φυσικό, έστρεψε από την αρχή την προσοχή του σε υλικά που είχαν τη σκληρότητα των οδοντικών ιστών και, με τα υλικά αυτά και με τα μέσα που διέθετε, άφησε πίσω του στην ιστορία δείγματα των οδοντιατρικών προσθετικών του δραστηριοτήτων.

Στο Λούβρο, υπάρχει ένα έκθεμα που δείχνει την αντικατάσταση δύο τομέων της άνω γνάθου, με τις μύλες δύο φυσικών τομέων. Η συγκράτηση έχει γίνει με σύρμα από χρυσό (Εικ. 14.1.).

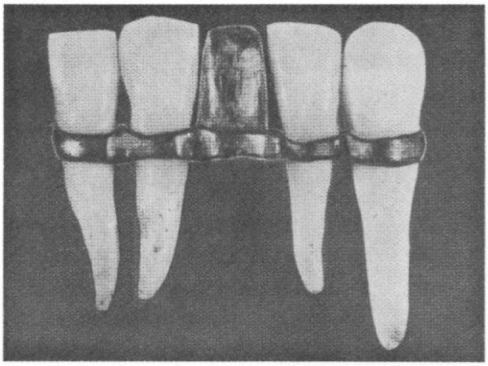
Οι Ετρούσκοι, που η τέχνη τους διαιωνίστηκε, όπως και των Αιγυπτίων, μέσω των νεκρών τους, κατείχαν σε μεγάλο βαθμό την τεχνική της επεξεργασίας του χρυσού, την οποία χρησιμοποιούσαν, μεταξύ άλλων και στην κατασκευή οδοντικών προσθέσεων. Περιέβαλλαν τα στηρίγματα με ταινίες από σφυρήλατο χρυσό, πλάτους 3 - 5 mm, οι οποίες συγκρατούσαν μηχανικά και τις οδοντικές προσθέσεις (δόντια από ανθρώπους ή από βόδια ή δόντια από χρυσό) (Εικ. 14.2.).



Εικ. 14.1. Αντικατάσταση δύο τομέων της άνω γνάθου. Οι οδοντικές προσθέσεις συγκρατούνται με χρυσό σύρμα (6ος - 4ος π.Χ. αιώνας, Sidon Συρίας, Λούβρο, Παρίσι).

Σε τάφο της Ερέτριας βρέθηκε, όπως αναφέρει ο Thischbein, μια γέφυρα από 7 δόντια που συνδέονταν μεταξύ τους με χρυσό. Η κατασκευή της χρονολογείται γύρω στα 1.500 π.Χ.

Οι οδοντικές προσθέσεις του τύπου αυτού χρησίμευαν – όπως και κάθε οδοντική πρόσθεση ως το 19ο αιώνα – για την αισθητική αποκατάσταση του προσώπου, καθώς και



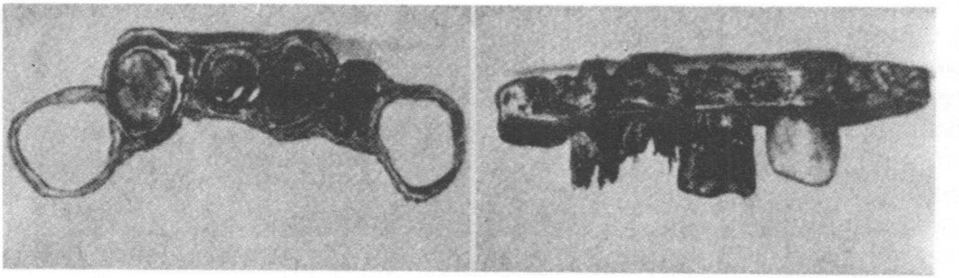
Εικ. 14.2. Γέφυρα της εποχής των Ετρούσκων (περίπου 100 μ.Χ.). Η οδοντική πρόσθεση είναι από χρυσό κάλυμμα, ανοιχτό από την κάτω πλευρά (πηγή: Verlag M. Du Mont, Sauberg, Köln).

για τη σχετική βελτίωση της ομιλίας, αλλά δε συντελούσαν παρά ελάχιστα στην αποκατάσταση της μασητικής λειτουργίας. Δυστυχώς, οι περισσότερες από τις προσθέσεις αυτές λεηλατήθηκαν από τους τυμβωρύχους, ήδη από την εποχή της αρχαιότητας.

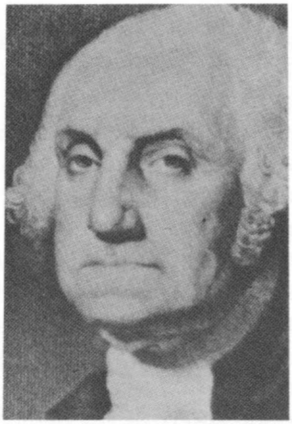
Τη χειρωνακτική τέχνη των Ετρούσκων στις οδοντικές προσθέσεις, παρέλαβαν οι Ρωμαίοι. Ένα δείγμα των επιτευγμάτων των Ρωμαίων στον τομέα αυτό, είναι η πρόσθεση της εικόνας 14.3. που ανακαλύφθηκε σ' έναν τάφο της Ρωμαϊκής Καμπανίας και κληροδοτήθηκε, το 1970, στο Οδοντιατρικό Ινστιτούτο του Βερολίνου.

Σε εποχές που δεν είχε ακόμα επιτευχθεί η κατασκευή παραδεκτών οδοντιατρικών προσθέσεων, η κοινωνική ζωή του ανθρώπου επηρεαζόταν σημαντικά από την έλλειψη ή τον πόνο των δοντιών. Στο 19ο αιώνα, οι καλλιεργημένοι άνθρωποι που είχαν χαλασμένα δόντια απέφευγαν να γελάνε, προσδίδοντας έτσι στη συμπεριφορά τους μια αναγκαστική σοβαροφάνεια. Στη Βικτωριανή εποχή, για να κρύβουν τα χαλασμένα τους δόντια, έπαιρναν συχνά το δείπνο τους στο υπνοδωμάτιο, πριν κοιμηθούν.

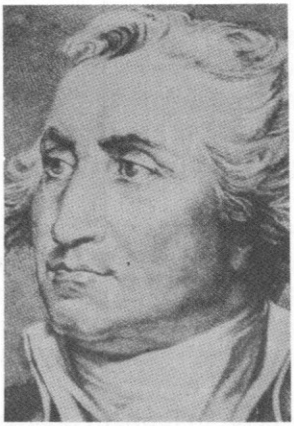
Δύσκολα μπορεί κανένας να φανταστεί, τι ρόλο μπορεί να έχει παίξει στην ιστορία η έλλειψη δοντιών. Πόσες λέξεις ή φράσεις θα έχουν μείνει ανείπωτες απ' αυτή την αιτία. Κανένας δεν μπορεί να ξέρει,αν αυτό ωφέλησε ή έβλαψε την ανθρωπότητα. Είναι όμως γνωστό, ότι πολλές προσωπικότητες πήραν μερικές από τις σημαντικές τους αποφάσεις κάτω από ανυπόφορους πονόδοντους. Ο Γ. Ουάσιγκτον, λόγου χάρη, όπως ο ίδιος έγραφε σε διάφορες επιστολές του, κατά τη διάρκεια της θητείας του σαν πρόεδρος των ΗΠΑ, βρισκόταν συνεχώς κάτω από τη δυσμενή επίδραση της



Εικ. 14.3. Ρωμαϊκή προσθετική εργασία από σφυρήλατο χρυσό. Από το Teano της Καμπανίας (Μουσείο Βερολίνου).



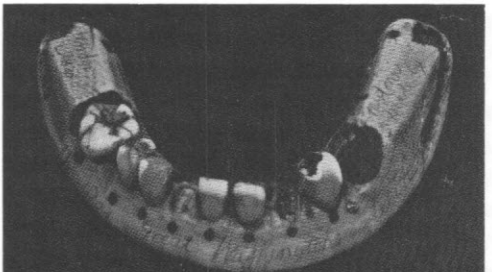
Εικ. 14.4. Ο Ουάσιγκτον φορώντας την οδοντοστοιχία που του κατασκεύασε ο Greeenwood (πίνακας του Gelbert Stuart 1795).



Εικ. 14.5. Ο Ουάσιγκτον πριν φορέσει οδοντοστοιχία (πίνακας του John Trumball, από το βιβλίο του Woodfoode: «Η αξιοπερίεργη ιστορία των ψεύτικων δοντιών».)

πρωτόγονης οδοντοστοιχίας του (Εικ. 14.4., 14.5., 14.6.), η οποία κατασκευάστηκε από τον John Greenwood (1760 - 1819) τον πλέον γνωστό οδοντογιατρό της εποχής του. Ο Greenwood κατασκεύασε την οδοντοστοιχία του Ουάσιγκτον, με βάση ένα αποτύπωμα από κερί που του στάλθηκε. Ο Ουάσιγκτον έλαβε την οδοντοστοιχία ταχυδρομικώς, ευχαρίστησε τον γιατρό και του έστειλε σαν αμοιβή 60 δολλάρια.

Στο διάστημα που μεσολάβησε από την κατασκευή της χρυσής στεφάνης του Claude Mouton (τέλος 18ου αιώνα)* ως σήμερα, η πρόοδος στα υλικά οδοντικών αποκαταστάσεων υπήρξε τεράστια. Ανάμεσα σ' αυτά τα υλικά, τα μέταλλα ασφαλώς κατέχουν πρωτεύουσα θέση. Μέχρι και το 19ο αιώνα, οι οδοντικές προσθέσεις κατασκευάζονταν αποκλειστικά και μόνο από χρυσό και κράματα χρυσού με άργυρο και χαλκό.



Εικ. 14.6. Η οδοντοστοιχία της κάτω γνάθου του Γ. Ουάσιγκτον. Ήταν σκαλισμένη σε δόντι ιπποπόταμου. Τα δόντια ήταν ανθρώπινα και στερεωμένα με χρυσά καρφιά (Σμισθόνιο μουσείο, Ουάσιγκτον).

* Η πρώτη περιγραφή δοντιού καλυμμένου με χρυσή στεφάνη ανάγεται διακόσια χρόνια πριν, στο 1593, όταν στο πανηγύρι της Σιλεσίας εμφανίστηκε ένα παιδί στο οποίο, όπως ισχυρίζονταν, είχε φυτρώσει ένα χρυσό δόντι. Η όλη ιστορία ήταν επινόηση κάποιου επιδέξιου οδοντογιατρού της εποχής εκείνης και αποκαλύφτηκε όταν το χρυσό περίβλημα τρύπησε.

Ο χρυσός (Au), ο οποίος αποτελεί ακόμα και σήμερα το κυρίαρχο συστατικό των χρυσοκραμάτων, δεν είναι μόνον ένα ευγενές μέταλλο το οποίο δε διαβρώνεται, αλλά και ένα πολύ ακριβό μέταλλο (πολύτιμο), το οποίο έχει συνδεθεί άρρηκτα με τη ζωή μας.

Η τιμή του χρυσού επηρεάζεται άμεσα από το κόστος παραγωγής του. Το σημερινό κόστος παραγωγής είναι περίπου 300 - 400 δολλάρια η ουγγιά (28,34 g), εφ' όσον από κάθε ένα τόνο χρυσοφόρου γης λαμβάνονται 5 g χρυσού.

Μέχρι το 1914, τα πενήντα σημαντικότερα κράτη της εποχής εκείνης ήταν συνδεδεμένα με τον «χρυσό κανόνα» – (etalon - d'or) – που σημαίνει ότι δεν μπορούσαν να κυκλοφορούν χαρτονομίσματα, χωρίς η αξία τους να αντιστοιχεί στα αποθέματα χρυσού που διέθεταν. Στο δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, ο πληθωρισμός αντικατέστησε τη νομισματική σταθερότητα και έπαψε πια να ισχύει ο «χρυσούς κανών». Τον Ιούλιο του 1944 αποφασίστηκε, από 44 χώρες, στο Bretton Woods των ΗΠΑ, η σύσταση του Διεθνούς Νομισματικού Ταμείου (International Monetary Fund) και η δημιουργία ενός νέου νομισματικού συστήματος. Με το νέο σύστημα, το αμερικανικό δολλάριο γίνεται το σύστημα αναφοράς κάθε νομίσματος, με την υποχρέωση όμως των ΗΠΑ ν' ανταλλάσσουν το δολλάριο με χρυσό, οποιαδήποτε στιγμή θα το απαιτούσε ο κάτοχός του. Με την υπέρμετρη όμως εξάπλωση του δολλαρίου ανά τον κόσμο, η τιμή των 35 δολλαρίων ανά ουγγιά χρυσού, που ίσχυε από το 1934, δεν μπορούσε πλέον να διατηρηθεί και το 1971 η κυβέρνηση των ΗΠΑ δηλώνει ότι παύει να ανταλλάσσει τα δολλάρια με χρυσάφι. Μετά από μια χαοτική περίοδο, το 1976 τα μέλη του Διεθνούς Νομισματικού Ταμείου αποφάσισαν να αποσύρουν το χρυσό από τη βάση του συστήματος. Το χρυσάφι γίνεται εφεξής εμπόρευμα που κυκλοφορεί στην αγορά με τους κανόνες της προσφοράς και της ζήτησης.

Παρά την ελεύθερη διακίνηση της τιμής του χρυσού, η επιρροή του εξακολουθεί να παραμένει αμείωτη. Το 1989 η κατανάλωση χρυσού φτάνει τους 2000 τόννους. Την ίδια χρονιά απορροφώνται για οδοντιατρική χρήση 49 τόννοι. Και για να κλείσουμε τη μικρή αυτή περιήγηση στο μαγικό κόσμο του πιο περιζήτητου στον κόσμο μετάλλου, παραθέτουμε όσα γράφει ο Αντ. Λιβιεράτος σε άρθρο του στην εφημερίδα «Καθημερινή» με τίτλο «Χρυσός: η σύγχρονη ιστορία και πώς διαγράφεται το μέλλον», απ' όπου αντλήσαμε και τα παραπάνω στοιχεία. «... Και ο Sülberg κλείνει την περιήγηση στον κόσμο του χρυσαφιού... Λένε πως το χρυσάφι δε φέρνει την ευτυχία. Έτσι παρηγορούνται οι φτωχοί χωρίς να το πιστεύουν. Έτσι διαβεβαιώνουν οι πλούσιοι χωρίς όμως να το αποχωρίζονται. Μην αφήνεσθε να εντυπωσιάζεσθε από τη λάμψη του χρυσού λένε οι άγιοι φροντίζοντας την εμφάνισή τους».

Ανάλογα με το βαθμό εξέλιξης της χρυσοχοΐας – η οποία χρησίμευε σαν πρότυπο για την οδοντοτεχνική – οι πρώτες προσθετικές εργασίες αυτού του είδους κατασκευάζονται με συγκόλληση σφυρήλατων φύλλων μετάλλου.

Στα 1907, ο αμερικανός Taggart εισήγαγε στην οδοντοτεχνική τη χύτευση των μετάλλων και, στην αρχή του αιώνα μας, για πρώτη φορά ένα μέρος του χρυσού των οδοντιατρικών κραμάτων αντικαταστάθηκε από πλατίνα (2 - 10%). Στην αρχή, αυτό έγινε για να ανοίξει το χρώμα του κράματος και για λόγους οικονομίας, μια και η πλατίνα, την εποχή εκείνη, ήταν φτηνότερη από το χρυσό. Σύντομα διαπιστώθηκε, ότι τα κράματα που περιείχαν πλατίνα παρουσία-

ζαν μικρότερη τάση για αλλαγή χρώματος (tarnish) στο στόμα από τα κράματα χωρίς πλατίνα. Διαπιστώθηκε επίσης, ότι τα κράματα με πλατίνα υπερείχαν απέναντι στα κλασσικά χρυσοκράματα και σε μηχανικές ιδιότητες, και ιδιαίτερα στο μέτρο ελαστικότητας. Αυτός υπήρξε και ο λόγος που η προσθήκη πλατίνας στα οδοντιατρικά κράματα συνεχίστηκε, ακόμα και όταν η τιμή της ξεπέρασε την τιμή του χρυσού.

Γύρω στα 1925, ανακαλύφτηκε η δυνατότητα σκλήρυνσης αυτών των κραμάτων με θερμικές κατεργασίες. Η ανακάλυψη αυτή διευκόλυνε σημαντικά το έργο του οδοντοτεχνίτη, που μπορούσε έτσι να επεξεργάζεται το σύρμα σε μαλακή κατάσταση και στη συνέχεια να το σκληραίνει.

Κατά τη διάρκεια του πρώτου παγκόσμιου πόλεμου, καθώς και στα χρόνια του πληθωρισμού που ακολούθησαν, χρησιμοποιήθηκαν, για την κατασκευή οδοντικών προσθέσεων, υποκατάστατα του χρυσού, που είχαν σαν βάση τον ορείχαλκο (χαλκός - ψευδάργυρος). Μερικά τέτοια υποκατάστατα του χρυσού ήταν τα κράματα: Wiegold, Randolf, Kosmos, Helios κ.α. Τα κράματα αυτά, επειδή δεν αντέχουν στην επίδραση των στοματικών υγρών, χρησιμοποιούνται σήμερα μόνο για διδακτικούς σκοπούς.

Στα 1919, ο Hauptmayer, που εργαζόταν για την εταιρεία Krupp, εισήγαγε στην οδοντοτεχνική τον ανοξείδωτο χάλυβα. Η επεξεργασία του ανοξείδωτου χάλυβα γινόταν κατά κανόνα «εν ψυχρώ» και ήταν δύσκολη και χρονοβόρα. Σήμερα, οι οδοντιατρικοί χάλυβες χρησιμοποιούνται μόνο για την κατασκευή αγκίστρων και δοκών. Λίγο μετά το 1930, εμφανίστηκαν στην αγορά τα κράματα Co-Cr, τα οποία και εξοστράκισαν από την οδοντοτεχνική τους κοινούς χάλυβες.

Από έρευνες που έγιναν γύρω στα 1925, διαπιστώθηκε ότι με την προσθήκη παλλαδίου και άλλων μετάλλων της οικογένειας της πλατίνας, μπορούσαν να δημιουργηθούν κράματα ποικίλης σκληρότητας.

Με την έναρξη του δεύτερου παγκόσμιου πόλεμου, η τοποθέτηση του παλλάδιου στα κράματα έγινε και αυτή προβληματική. Έτσι, το μοναδικό πολύτιμο μέταλλο που έμεινε προσιτό, από άποψη τιμής, στη διάθεση των κατασκευαστών ήταν ο άργυρος. Άρχισαν, λοιπόν, να κατασκευάζονται κράματα πλούσια σε άργυρο, γνωστά σαν κράματα αργύρου - παλλαδίου (π.χ. Silca κ.λπ.). Τα κράματα αυτά ήταν πολύ μαλακά και ελάχιστα ανθεκτικά στη διάβρωση μέσα στο στοματικό περιβάλλον.

Μετά το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο επικράτησαν τα κράματα χρυσού - πλατίνας, τα οποία και αποτέλεσαν, παράλληλα με τη σύγχρονη τεχνολογία, έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες βελτίωσης της οδοντικής προσθετικής.

14.2. Επίδραση της προσθήκης διαφόρων μετάλλων στις ιδιότητες και τη συμπεριφορά των κραμάτων

Η κύρια συμβολή του χρυσού, ο οποίος αποτελεί βασικό συστατικό των χρυσοκραμάτων, είναι να εξασφαλίσει στο κράμα αντοχή στη διάβρωση από τα στοματικά υγρά. Η αντοχή ενός κράματος στη διάβρωση είναι σχεδόν ανάλογη της περιεκτικότητάς του σε χρυσό, όταν ο τελευταίος συνδυάζεται με βασικά μέταλλα. Γενικά, για να έχουμε ικανοποιητική αντίσταση στη διάβρωση, ο αριθμός ατόμων χρυσού θα πρέπει να είναι ίσος με τον αριθμό ατόμων του βασικού μετάλλου. Με βάση τον κανόνα αυτό, η περιεκτικότητα ενός οδοντιατρικού κράματος σε χρυσό θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 75% κατά βάρος.

Παρόλ' αυτά, η πλατίνα και το παλλάδιο

μπορούν, ως ένα βαθμό, να υποκαταστήσουν το χρυσό και, μάλιστα, μια μάζα παλλαδίου περιέχει διπλάσιο περίπου αριθμό ατόμων από ισοβαρείς μάζες χρυσού, γιατί το ατομικό βάρος του παλλαδίου είναι μικρότερο.

Ο χρυσός προσδίδει στο κράμα ολκιμότητα και, συνδυαζόμενος με το χαλκό, δίνει κράματα που μπορούν να σκληρυνθούν μετά από θερμικές κατεργασίες. Το διάγραμμα της εικόνας 14.7. δείχνει την επίδραση του χαλκού στη σκληρότητα ενός αμιγώς διμερούς κράματος χρυσού - χαλκού. Είναι φανερό, ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό αυξάνει τη σκληρότητα του χρυσοκράματος. Η μεγαλύτερη σκληρότητα επιτυγχάνεται με μια περιεκτικότητα σε χαλκό μεταξύ 20 - 30%.

Εκτός από το χρυσό, τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται περισσότερο στα οδοντιατρικά κράματα για χυτές αποκαταστάσεις είναι ο άργυρος (Ag), το νικέλιο (Ni), ο χαλκός (Cu), η πλατίνα (Pt), το παλλάδιο (Pd), το ιρίδιο (Ir), το ρουθήνιο (Ru), ο ψευδάργυρος (Zn), ο κασσίτερος (Sn) και το ίνδιο (In).

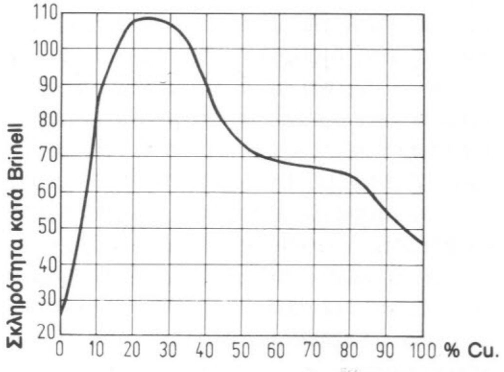
Στο διάγραμμα της εικόνας 14.8. φαίνεται η επίδραση του αργύρου στη σκληρότητα ενός χρυσοκράματος. Σ' αυτό βλέπουμε, ότι ο άργυρος πολύ λίγο επηρεάζει τη σκληρότητα του χρυσοκράματος. Ο άργυρος σε ορισμένες περιπτώσεις, συντελεί στην αύξηση της ολκιμότητας των κραμάτων. Πρακτικά, αυτό συμβαίνει παρουσία παλλαδίου. Η αντικατάσταση του χρυσού από άργυρο δεν επιφέρει μεγάλες μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες του κράματος, αλλά ελαττώνει σημαντικά την αντίστασή του στη διάβρωση.

Το διάγραμμα της εικόνας 14.9. δείχνει την επίδραση διαφόρων μετάλλων στη σκληρότητα των χρυσοκραμάτων. Παρατηρούμε πως το νικέλιο, σε αναλογία γύρω στο 16%, επιφέρει τη μεγαλύτερη αύξηση στη σκληρότητα του κράματος.

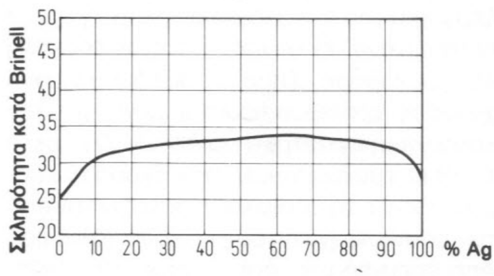
Μερικά όμως από τα μέταλλα αυτά, όπως π.χ. ο χαλκός και το νικέλιο, κάνουν τα κράματα λιγότερο ευγενή, πράγμα που έχει επιπτώσεις στην αντοχή του κράματος στη διάβρωση, στο στοματικό περιβάλλον.

Ο χαλκός, ο άργυρος, το παλλάδιο και η πλατίνα χρησιμεύουν γενικά σαν σκληρυντικά στοιχεία σε κράματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε χρυσό (Πιν. 14.1.).

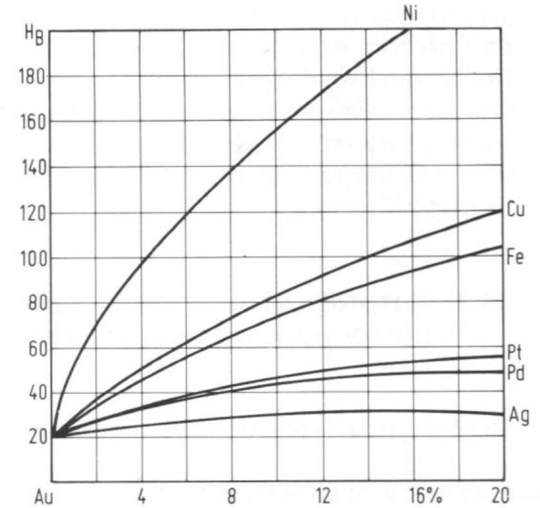
Ο σίδηρος και ο κασσίτερος, σε πολύ μικρές όμως ποσότητες, συντελούν στη σκλήρυνση των κραμάτων μεταλλοκεραμικής.



Εικ. 14.7. Η επίδραση του χαλκού στη σκληρότητα κράματος χρυσού - χαλκού (Knischewski / Rau).



Εικ. 14.8. Επίδραση του αργύρου στη σκληρότητα κράματος χρυσού - αργύρου (Knischewski / Rau).



Εικ. 14.9. Η επίδραση διαφόρων μετάλλων στη σκληρότητα του χρυσού (Knischewski / Rau).

Το ίνδιο, ο σίδηρος και ο κασσίτερος χρησιμεύουν για να ενισχύουν το δεσμό της πορσελάνης με το κράμα, σχηματίζοντας οξείδια σταθερά προσκολλημένα στο μέταλλο.

Στοιχεία που προκαλούν ελάττωση της θερμοκρασίας τήξης του κράματος, είναι ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn), το κάδμιο (Cd), το ίνδιο (In), και το νικέλιο (Ni).

Ο ψευδάργυρος, σε μικρές ποσότητες, προστίθεται και σαν καθαριστικό, επειδή αντιδρά με όλα τα οξείδια. Ο ψευδάργυρος αυξάνει επίσης την ικανότητα χύτευσης (Castabillity) του κράματος. Το ίνδιο επιδρά στην ομοιομορφία του μεγέθους των κόκκων και στη ροή του ρευστού κράματος.

Επειδή οι ιδιότητες των λεπτόκοκκων κραμάτων είναι καλύτερες από τις ιδιότητες των αδρόκοκκων, επιδιώκεται κατά την κραματοποίηση η χρησιμοποίηση στοιχείων που ελαττώνουν το μέγεθος των κόκκων. Τα στοιχεία αυτά αυξάνουν, επίσης, την αντοχή των κραμάτων στον εφελκυσμό, καθώς και την εκατοστιαία μήκυνση. Με την προσθήκη περίπου 50ppm ρουθηνίου ή ιριδίου, είναι δυνατόν να εξασφαλιστεί εκατονταπλάσια αύξηση του αριθμού των κόκκων ανά μονάδα όγκου.

Η πλατίνα, σε επαρκή αναλογία, αυξάνει τη σκληρότητα των χρυσοκραμάτων, καθώς επίσης και την αντοχή τους στην αλλαγή χρώματος και στη διάβρωση. Περιοριστικοί παράγοντες στη χρήση της πλατίνας είναι το κόστος της και η επίδρασή της στο σημείο τήξης του κράματος. Τα οδοντιατρικά χρυσοκράματα, εκτός απ' αυτά που προορίζονται για μεταλλοκεραμική, λειώνουν κατά κανόνα γύρω στους 1000°C (1832°F). Για ν' αποφύγουμε μια σημαντική αύξηση στο θερμοκρασιακό διάστημα τήξης του κράματος, η περιεκτικότητα σε

Πίνακας 14.1. Σύσταση χρυσοκραμάτων για χυτές αποκαταστάσεις σε αναλογία %*

Τύπος κράματος	Χρυσός	Άργυρος	Χαλκός	Παλλάδιο	Πλατίνα	Ψευδάργυρος
I	80.2-95.8	2.4-12.0	1.6 - 6.2	0.0-3.6	0.0-1.0	0.0-1.2
II	73.0-83.0	6.9-14.6	5.8-10.5	0.0-5.6	0.0-4.2	0.0-1.4
III	71.0-79.8	5.2-13.4	7.1-12.6	0.0-6.5	0.0-7.5	0.0-2.0
IV	62.4-71.9	8.0-17.4	8.6-15.4	0.0-10.1	0.2-8.2	0.0-2.7

* Dentist's Desk Reference, American Dental Association. First Edition (1981)

πλατίνα δεν πρέπει γενικά να ξεπερνάει το 3 - 4%.

Αντί της πλατίνας, στα οδοντιατρικά κράματα χρησιμοποιείται πολλές φορές το παλλάδιο, που είναι φτηνότερο. Η προσθήκη παλλαδίου αποβαίνει συχνά επιτυχής, γιατί το μέταλλο αυτό συμπεριφέρεται στο κράμα περίπου όπως και η πλατίνα και μάλιστα, αυξάνει τη σκληρότητα περισσότερο απ' αυτή. Αν και το παλλάδιο λειώνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την πλατίνα, η παρουσία του προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση του σημείου τήξης του κράματος. Κατά συνέπεια, θα πρέπει να χρησιμοποιείται με μεγαλύτερη φειδώ απ' ότι η πλατίνα, κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Παρόλ' αυτά, το παλλάδιο προστίθεται γενικά στα σύγχρονα κράματα σκληρού τύπου σε αρκετά μεγάλη ποσοτική αναλογία, ανεξάρτητα από την παρουσία της πλατίνας (Πίν. 14.1.).

14.3. Κατάταξη οδοντιατρικών κραμάτων για χυτές αποκαταστάσεις

Τα οδοντιατρικά κράματα για χυτές αποκα-

Πίνακας 14.2. Κατάταξη οδοντιατρικών κραμάτων για χυτές αποκαταστάσεις.

1. Χρυσοκράματα	
1.1. Κράματα μεγάλης περιεκτικότητας σε χρυσό	1.1.1. Κράματα για μεταλλοακρυλικά Au +μέταλλα της Pt > 75 % Au το λιγότερο 70%
	1.1.2. Κράματα για μεταλλοκεραμική Au +μέταλλα της Pt > 95 % Au το λιγότερο 75%
1.2. Κράματα με μειωμένη περιεκτικότητα σε χρυσό	1.2.1. Κράματα για μεταλλοακρυλικά Au +μέταλλα της Pt > 60 % Au το λιγότερο 50%
	1.2.2. Κράματα για μεταλλοκεραμική Au +μέταλλα της Pt > 75 % Au το λιγότερο 45%
2. Κράματα Παλλαδίου	Pd > 50 %
2.1. Κράματα παλλαδίου - χρυσού	
2.2. Κράματα παλλαδίου - αργύρου	
3. Κράματα Αργύρου	Ag > 50 %
3.1. Κράματα αργύρου - παλλαδίου	
4. Κράματα μη ευγενών μετάλλων	
4.1. Κράματα CoCr	
4.2. Κράματα NiCr	
4.3. Κράματα FeCr	
5. Τιτάνιο	Ti > 99%, Fe, O_2, N, C, H_2

ταστάσεις που κυκλοφορούν στο εμπόριο, έχουν αυξηθεί σε αριθμό τόσο πολύ τα τελευταία χρόνια, ώστε αντί να προσφέρουν περισσότερες λύσεις στο πρόβλημα της επιλογής του κατάλληλου κράματος, δημιουργούν μάλλον σύγχυση. Η επιλογή ανάμεσα στα προσφερόμενα κράματα, δε βασίζεται πια μόνο στις μηχανικές τους ιδιότητες και τη βιοσυμβατότητά τους, αλλά και στην πολυτιμότητα και στο κόστος τους.

Η πλέον κατανοητή κατάταξη των σύγχρονων οδοντιατρικών κραμάτων είναι αυτή του πίνακα 14.2.

Στον πίνακα 14.3. αναγράφονται τα μέταλλα που ανήκουν στην οικογένεια της πλατίνας. Επειδή στα μέταλλα της οικογένειας της πλατίνας ανήκει το παλλάδιο, το οποίο περιέχεται σε αρκετά μεγάλη ποσότητα στα χρυσοκράματα (Πιν. 14.2.), η ένδειξη «χρυσός και μέταλλα της πλατίνας», που συχνά αναφέρεται από τους κατασκευαστές, θολώνει την πραγματική εικόνα, σχετικά με την περιεκτικότητα του κράματος σε χρυσό. Γι' αυτό, η αναφορά στην ποσότητα του χρυσού που περιέχεται στο κράμα είναι απαραίτητη. Η ταξινόμηση του αργύρου στην κατηγορία των ευγενών κραμάτων παρουσιάζει κάποια δυσκολία, μια και ο άργυρος δε συμπεριφέρεται σαν ευγενές μέταλλο. Η ADA (Νοέμβριος 1981) τον χαρακτηρίζει όχι σαν ευγενές (Noble metal), αλλά σαν πολύτιμο μέταλλο (precious metal), επειδή έχει αυξημένη αγοραστική αξία.

Πίνακας 14.3. Μέταλλα της οικογένειας της πλατίνας*

	Ατομικός αριθμός	Μαζικός αριθμός
Ρουθήνιο	44	101
Ρόδιο	45	103
Παλλάδιο	46	106
Όσμιο	76	190
Ιρίδιο	77	192
Πλατίνα	78	195

* Αμερικανική Οδοντιατρική Ομοσπονδία, Συμβούλιο οδοντιατρικών υλικών και εργαλείων, 1971.

14.4. Μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των οδοντιατρικών κραμάτων

Τα μέταλλα τα οποία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των οδοντιατρικών κραμάτων, μπορούν να καταταγούν με βάση τη χημική τους συμπεριφορά σε τρεις ομάδες, όπως φαίνεται στον πίνακα 14.4.

Α. Την ομάδα των στοιχείων, που από τη φύση τους είναι χημικά αδρανή, παραμένουν δηλαδή αμετάβλητα και τα οποία είναι τα ευγενή μέταλλα χρυσός, πλατίνα, παλλάδιο και με επιφυλάξεις ο άργυρος.

Β. Την ομάδα των στοιχείων, τα οποία αδρανοποιούνται με τη δημιουργία ενός δικού τους παθητικού στρώματος (αυτοπαθητικοποιούμενα): π.χ. χρώμιο, τιτάνιο, νιόβιο, ταντάλιο.

Γ. Την ομάδα, της οποίας τα μέταλλα σχηματίζουν κράματα με τα μέταλλα της δεύτερης ομάδας και αδρανοποιούνται χημικά με τη δημιουργία ενός παθητικού στρώματος ξένου προς αυτά: π.χ. σίδηρος, κοβάλτιο, νικέλιο.

Πίνακας 14.4. Μέταλλα που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή οδοντιατρικών κραμάτων (Από Sperner).

	B				Γ			
22 47,90 4,3 3260 1668 **Ti** 4,49 Τιτάνιο	V Βανάδιο	24 51,996 6,3,2 2665 1875 **Cr** 7,2 Χρώμιο	Mn Μαγγάνιο	26 55,847 2,3 3000 1536 **Fe** 7,86 Σίδηρος	27 58,933 2,3 2900 1495 **Co** 8,83 Κοβάλτιο	28 58,71 2,3 2730 1453 **Ni** 8,9 Νικέλιο	Cu Χαλκός	
Zr Ζιρκόνιο	41 92,906 5,3 3300 2468 **Nb** 8,58 Νιόβιο	Mo Μολυβδαίνιο	Tc Τεχνήτιο	Ru Ρουθήνιο	Rh Ρόδιο	46 106,4 2,4 3980 1552 **Pd** 12,03 Παλλάδιο	47 107,87 960,8 **Ag** 10,5 Αργυρος	A
Hf Αφνιο	73 180,948 5 5425 2996 **Ta** 16,69 Ταντάλιο	W Βολφράμιο	1 Re Ρήνιο	Os Οσμιο	Ir Ιρίδιο	78 195,09 2,4 530 1769 **Pt** 21,45 Πλατίνα	79 196,967 3,1 2970 1063 **Au** 19,3 Χρυσός	

14.4.1. Ευγενή μέταλλα

Ο χρυσός, με σημείο τήξης 1063°C, αποτελεί ένα ευκολοκατέργαστο για το εργαστήριο μέταλλο. Ο καθαρός, όμως, χρυσός είναι πολύ μαλακός και γι' αυτό ακατάλληλος για οδοντιατρική χρήση. Με την προσθήκη όμως αργύρου, χαλκού και ψευδαργύρου, καθώς και μετάλλων της οικογένειας της πλατίνας, δημιουργούνται κράματα λεπτόκοκκα και με τις κατάλληλες για κάθε περίπτωση ιδιότητες (Πιν. 14.5.)

Με την προσθήκη ελάχιστων ποσοτήτων παλλαδίου, το χρώμα των κραμάτων μετατοπίζεται προς το «άσπρο». Η προσθήκη ινδίου και κασσιτέρου είναι απαραίτητη για το δεσμό με τις κεραμικές μάζες, ενώ ταυτόχρονα ελαττώνουν τη θερμοκρασία τήξης, βελτιώνουν την ικανότητα ροής και αυξάνουν τη μηχανική αντοχή.

Στα κράματα μεταλλοκεραμικής με 50% χρυσό και υποχρεωτικά μεγάλο ποσοστό παλλαδίου, εφόσον δεν περιέχουν άργυρο (πρός αποφυγή του κιτρινοπράσινου χρωματισμού της κεραμικής), προστίθεται μικρό ποσοστό γαλλίου, προκειμένου να ελαττωθεί το υψηλό σημείο τήξης αυτών των κραμάτων. Η προσθήκη του γαλλίου βελτιώνει κατά πολύ την ικανότητα ροής και την αντοχή του κράματος.

Τα κράματα μεγάλης περιεκτικότητας σε χρυσό διαθέτουν έναν ευνοϊκό συντελεστή θερμικής διαστολής από 14,0 μέχρι 14,5 $x10^{-6}/^oC$, μεταξύ 20° και 600°C. Αντίθετα, τα κράματα με μειωμένη περιεκτικότητα σε χρυσό και μεγάλη ποσότητα παλλαδίου εμφανίζουν μεγάλη πτώση του συντελεστή θερμικής διαστολής, έτσι ώστε είναι απαραίτητη η προσθήκη στο κράμα χαλκού, για να επανέλθει ο συντελεστής στις προηγούμενες τιμές.

Το παλλάδιο έχει ένα υψηλό σημείο τήξης,

1552°C (Πίν. 14.6.) το οποίο είναι δυνατό να ελαττωθεί με την προσθήκη στο κράμα κοβαλτίου, χαλκού ή αργύρου.
Το κοβάλτιο οξειδώνεται, στη θερμοκρασία ψησίματος της κεραμικής μάζας, περισσότερο, ενώ ο άργυρος λιγότερο. Η παρουσία αργύρου στο κράμα πρέπει να συνδυάζεται με τη χρησιμοποίηση κεραμικών μαζών, οι

Πίνακας 14.5. Η επίδραση των διαφόρων μετάλλων στα χρυσοκράματα.

Συντ. θερμ. διαστ. 15.2 **Χρυσός** 1063 °C HV 45					
	Σημείο τήξης	**Σκληρότητα**	**Ολκιμότητα**	**Χρώμα**	**Ροή**
Άργυρος	↓	↑	↓	↓	↑
Χαλκός	↓↓	↑↑↑	↓	↑	↑
Ψευδάργυρος	↓↓↓	○	○	↑	↑↑↑
Πλατίνα	↑↑	↑↑	↓	↓↓	○
Παλλάδιο	↑↑↑↑	↑↑↑	↓	↓↓↓↓	○
Ίνδιο	↓↓	↑↑	↓	○	↑
Κασσίτερος	↓↓	↑	↓	↓↓	↑
Γάλλιο	↓↓	↑↑	↑	○	↑↑

↑ = **βελτίωση** ↓ = **επιδείνωση** ○ = **ουδέτερο**

Πίνακας 14.6. Η επίδραση των διαφόρων μετάλλων στα κράματα παλλαδίου.

Συντ. θερμ. διαστ. 11.8 **Παλλάδιο** 1552°C λευκό HV 40					
	Σημείο τήξης	**Σκληρότητα**	**Ολκιμότητα**	**Ροή**	**Σ. θερμ. διαστ.**
Άργυρος	↓	↑	○	↑	↑↑↑
Χαλκός	↓↓	↑	○	○	↑↑
Κοβάλτιο Mn-Fe-Ni	↓↓↓	↑	○	↓	↑
Ίνδιο	↓↓	↑↑	↓	↑	↑↑
Κασσίτερος	↓↓	↑↑	↓	↑	↑↑
Γάλλιο	↓↓↓	↑↑↑	↑↑	↑↑↑	○

↑ = **βελτίωση** ↓ = **επιδείνωση** ○ = **ουδέτερο**

οποίες να μην επηρεάζονται από τον άργυρο. Η αντοχή των κραμάτων παλλαδίου και ο δεσμός τους με τις κεραμικές μάζες αυξάνεται, με την προσθήκη ινδίου και κασσιτέρου.

Η προσθήκη μικρής ποσότητας γαλλίου δεν επηρεάζει την αντοχή στη διάβρωση όλων γενικά των κραμάτων ευγενών μετάλλων, ενώ διευκολύνει τη ρύθμιση της θερμοκρασίας χύτευσης και της σκληρότητας και βελτιώνει την ικανότητα ροής του κράματος.

Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται κατά τη συγκόλληση των κραμάτων παλλαδίου και ειδικότερα εάν η συγκόλληση γίνει μετά το ψήσιμο της κεραμικής μάζας. Σ' αυτή την περίπτωση τόσο το κράμα, όσο και η κόλληση και τα αρτύματα κράσης, πρέπει να είναι συμβατά μεταξύ τους.

Ο άργυρος στην καθαρή του μορφή δεν εμφανίζει αντοχή στη διάβρωση μέσα στη στοματική κοιλότητα. Χρειάζεται η προσθήκη 20% τουλάχιστον παλλαδίου, για τη δημιουργία κράματος ανθεκτικού στη διάβρωση. Η κραματοποίηση, όμως, αυτή αυξάνει σημαντικά τη θερμοκρασία τήξης, έτσι ώστε να απαιτούνται, για τη μείωσή της, επιπλέον ποσότητες χρυσού, χαλκού και ψευδαργύρου. Ο χρυσός συντελεί επίσης και στην αύξηση της αντοχής στη διάβρωση, ενώ ο χαλκός και ο ψευδάργυρος έχουν επίδραση κυρίως στην ελάττωση της θερμοκρασίας χύτευσης, στην αύξηση της σκληρότητας και στη βελτίωση της ροής του ρευστού κράματος.

Γενικά, τα κράματα αργύρου - παλλαδίου είναι πολύ ευαίσθητα σε σφάλματα επεξεργασίας, γεγονός που εκδηλώνεται με τη διάβρωσή τους μέσα στη στοματική κοιλότητα.

Γενικά, κράματα φτωχά σε χρυσό πρέπει να κατασκευάζονται με πολύ σωστές «συνταγές» και να έχουν προηγηθεί εργαστηριακά και κλινικά πειράματα, πριν από την εφαρμογή τους στο στόμα. Αυτό στην πράξη σημαίνει, πως δεν αρκεί η διαβεβαίωση της φίρμας για την καλή ποιότητα του υλικού, αλλά χρειάζεται η προσωπική μας πλέον παρέμβαση και παρακολούθηση, τόσο στο εργαστήριο όσο και στο στόμα.

14.4.2. Αυτοπαθητικοποιούμενα μέταλλα

Σ' αυτή την ομάδα ανήκουν τα μέταλλα: χρώμιο, τιτάνιο, νιόβιο και ταντάλιο (Πιν.14.7.). Κοινό χαρακτηριστικό των μετάλλων αυτής της ομάδας είναι το υψηλό σημείο τήξης, γεγονός που κάνει δύσκολη

Πίνακας 14.7. Αυτοπαθητικοποιούμενα μέταλλα.

	Χρώμιο	Τιτάνιο	Νιόβιο	Ταντάλιο
Θερμ. τήξης (°C)	~ 1900	~ 1700	2470	3000
Ειδ. βάρος (g/cm³)	7,2	4,5	8,5	16,6
Αντοχή (N/mm²)	28	56	35	21
Επιμήκυνση (%)	0	20	20	35
Μέτρο ελαστικότ. (N/mm²)	280	100	100	180
Θερμική διαστολή	6,2	8,4	7,5	6,6

τη χύτευσή τους. Το τιτάνιο παρουσιάζει περίφημη αντοχή στη διάβρωση τόσο στο στόμα, όσο και στους ιστούς του σώματος, γι' αυτό και χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα σαν υλικό εμφυτευμάτων.
Σήμερα, με την εξέλιξη των μεθόδων χύτευσης του τιτανίου, ανοίγονται μεγάλες προοπτικές για τη χρήση του στην οδοντιατρική.

14.5. Κράματα μεγάλης περιεκτικότητας σε χρυσό

Τα πρώτα χρυσοκράματα που χρησιμοποιήθηκαν στην οδοντιατρική ήταν τα ίδια με εκείνα της χρυσοχοΐας, δηλαδή τριμερή κράματα χρυσού - αργύρου - χαλκού. Επίσης, αρκετά συχνά, χρησιμοποιήθηκαν για προσθετικές εργασίες χρυσά νομίσματα. Τα χρυσά νομίσματα των ΗΠΑ είναι φτιαγμένα από ένα απλό κράμα, που αποτελείται από 90% χρυσό και 10% χαλκό κατά βάρος. Το κράμα αυτό είναι σχετικά μαλακό και η μικρή του αντοχή στη μηχανική καταπόνηση δεν επιτρέπει τη χρησιμοποίησή του για εκτεταμένες κατασκευές. Και όμως, τέτοιου είδους κράματα πρόσφεραν στην οδοντιατρική ευδόκιμη υπηρεσία επί πολλές δεκαετίες. Στον πίνακα 14.8. οι μηχανικές ιδιότητες του χρυσού των 22 καρατιών και των χρυσών νομισμάτων συγκρίνονται με εκείνες του καθαρού χρυσού.
Σήμερα, η χρήση των κλασσικών τριμερών χρυσοκραμάτων είναι περιορισμένη, λόγω της σχετικά χοντρόκοκκης κρυσταλλικής τους δομής, η οποία έχει σαν συνέπεια, μεταξύ άλλων, και την αλλαγή χρώματος των κραμάτων αυτών στο στοματικό περιβάλλον, κάτω από ορισμένες συνθήκες.
Τα κράματα που έχουν αντικαταστήσει τα κλασσικά χρυσοκράματα είναι τα κράματα χρυσού - πλατίνας, τα οποία διακρίνονται για τη μεγάλη τους αντίσταση στη διάβρωση στο στοματικό περιβάλλον, καθώς και για το σχετικά χαμηλό θερμοκρασιακό διάστημα τήξης τους.
Τα κράματα αυτής της κατηγορίας κατατάσσονται σύμφωνα με την προδιαγραφή No 5 της Αμερικανικής Οδοντιατρικής Ομοσπονδίας (ADA), σε 4 τύπους. Η κατάταξη γίνεται σύμφωνα με τη σκληρότητά τους, η οποία επηρεάζεται από την περιεκτικότητά τους σε διάφορα μέταλλα (Πίν. 14.1.). Σύμφωνα με την ταξινόμηση αυτή, οι 4 τύποι χρυσοκραμάτων για χυτές αποκαταστάσεις είναι:

Τύπος I μαλακά κράματα (50 - 90 Vickers)
Τύπος II κράματα μέσης σκληρότητας (90 - 120 Vickers)
Τύπος III σκληρά κράματα (120 - 160 Vickers)
Τύπος IV πολύ σκληρά κράματα (150 - 250 Vickers)

Πίνακας 14.8. Μηχανικές ιδιότητες καθαρού χρυσού, χρυσού 22Κ και χρυσού νομισμάτων*

	Αντοχή στον εφελκυσμό (MN/m^2[lb/in^2])	Όριο αναλογίας (MN/m^2)	Μήκυνση (%)	Σκληρότητα BHN
Καθαρός χρυσός	105[15.000]	10	30	24
Χρυσός 22Κ	240[35.000]	83	22	54
Χρυσός νομισμάτων	395[57.500]	155	30	85

* R. Craig

Όπως φαίνεται στον πίνακα 14.1. από τα κράματα τύπου I πρός τα κράματα τύπου IV υπάρχει προοδευτική ελάττωση της περιεκτικότητας σε χρυσό και αντίστοιχη αύξηση του χαλκού. Στα κράματα τύπου IV παρατηρείται επίσης αύξηση της περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο. Στα χρυσοκράματα τύπου I σπάνια προστίθεται πλατίνα, ενώ μια μικρή ποσότητα παλλαδίου προστίθεται πάντοτε και στους τέσσερις τύπους κραμάτων. Γενικά, στα κίτρινα χρυσοκράματα που ανταποκρίνονται στις προδιαγραφές της ADA No 5, υπάρχουν ποσότητες πλατίνας και παλλαδίου κάτω από 5 ή 6% κ.β.

Η απόδοση της αναλογίας των στοιχείων του κράματος κατά βάρος (κ.β.%), δεν παρέχει σωστή πληροφόρηση για την αναλογία των στοιχείων σε άτομα, τα οποία παίζουν και τον καθοριστικό ρόλο στην αντοχή στη διάβρωση. Αυτό γίνεται περισσότερο κατανοητό στο παρακάτω παράδειγμα:

Το ατομικό βάρος του χρυσού (196,967) είναι περίπου 3 φορές μεγαλύτερο από το ατομικό βάρος του χαλκού (63,54). Έτσι, ένα κράμα Au-Cu με περιεκτικότητα 75% κατά βάρος χρυσού, έχει αναλογία σε άτομα Au-Cu 1:1, η οποία αντιστοιχεί σε 50% περίπου άτομα Au. Στην περίπτωση των κραμάτων Au-Cu, το όριο για την αντοχή στη διάβρωση είναι αναλογία χρυσού τουλάχιστον 50% σε άτομα.

Η περιεκτικότητα των κραμάτων αυτής της κατηγορίας σε ευγενή μέταλλα, όπως φαίνεται στον πίνακα 14.1., κυμαίνεται από 75% έως 80% περίπου κ.β. Τα κράματα που έχουν τέτοια περιεκτικότητα σε ευγενή μέταλλα, δεν αλλάζουν χρώμα στο στοματικό περιβάλλον, αρκεί να έχουν χυτευτεί στην κατάλληλη θερμοκρασία. Σε περίπτωση που η διαδικασία χύτευσης παρατείνεται, ή γίνεται σε θερμοκρασία υψηλότερη από την προβλεπόμενη, τα κράματα αυτά έχουν μια τάση για οξείδωση, λόγω του χαλκού και του ψευδαργύρου που περιέχουν. Η σωστότερη προφύλαξη, για να μην υποστούν οξείδωση κατά τη διαδικασία της χύτευσης, είναι να λειώνουν σε αναγωγική ατμόσφαιρα με τη χρησιμοποίηση μικρής ποσότητας αρτυμάτων κράσης (Fluxes), τα οποία προστατεύουν το λειωμένο κράμα από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα χρυσοκράματα αποδίδουν καλύτερα τις λεπτομέρειες του χυτού, αν πριν από τη χύτευση η θερμοκρασία ανέβει 60 - 70°C πάνω από το σημείο «Liquidus» του κράματος. Από την άλλη μεριά όμως, η μεγάλη υπερθέρμανση πρέπει να αποφεύγεται, γιατί τα υπερθερμασμένα κράματα μπορεί να δώσουν χυτά με επιφανειακούς πόρους. Αλλά και η παρατεταμένη θέρμανση, ακόμα και στην κατάλληλη θερμοκρασία, πρέπει επίσης να αποφεύγεται, για το ενδεχόμενο σχηματισμού οξειδίων, καθώς και μικροπόρων που οφείλονται στην έγκλειση αερίων στο λειωμένο κράμα.

Πρόσφατες μελέτες έχουν περιγράψει την επίδραση που ασκούν ελάχιστες ποσότητες (ίχνη) διαφόρων στοιχείων, πάνω στο μέγεθος των κόκκων των χρυσοκραμάτων. Η προσθήκη μικροποσοτήτων (0,005% ή 50 ppm) ιριδίου και ρουθηνίου, λόγου χάρη, κάνει τα κράματα λεπτόκοκκα.

Όπως πιστεύεται, η προσθήκη ενός από τα στοιχεία αυτά δημιουργεί πυρήνες σχηματισμού κόκκων μέσα στη μάζα του κράματος.

Οι μηχανικές ιδιότητες, όπως η αντοχή στον εφελκυσμό και η μήκυνση, βελτιώνονται σημαντικά (έως 30%) με τη λεπτόκοκκη δομή των κραμάτων. Αντίθετα, άλλες ιδιότητες, όπως η σκληρότητα ή το όριο διαρροής, ελάχιστα επηρεάζονται από το μέγεθος των κόκκων (Πιν. 14.9.).

Οι σημαντικότερες μηχανικές ιδιότητες, που συνήθως χαρακτηρίζουν την ποιότητα

Πίνακας 14.9. Σύσταση, μηχανικές ιδιότητες και θερμοκρασία τήξης χρυσοκραμάτων για χυτά*

Τύπος	Χρυσός και μέταλλα πλατίνας (ελάχιστη ποσότητα %)	VHN (Kg/mm²) Απότομη ψύξη Ελάχιστη	VHN (Kg/mm²) Απότομη ψύξη Μέγιστη	VHN (Kg/mm²) Μετά από σκλήρυνση Ελάχιστη	Ελάχιστη αντοχή στον εφελκυσμό MN/m² Μετά από σκλήρυνση	Μήκυνση Απότομη ψύξη ελάχιστη %	Μήκυνση Μετά από σκλήρυνση ελάχιστη %	Ελάχιστη θερμοκρασία τήξης
I	83	50	90	-	-	18	-	930
II	78	90	120	-	-	12	-	900
III	78	120	150	-	-	12	-	900
IV	75	150	-	220	623	10	2	870

* (ADA προδιαγραφή No 5 για χρυσοκράματα χυτών εργασιών. J. Am. Dent. Assoc. 72:436, 1966).

των χρυσοκραμάτων και καθορίζουν το πεδίο χρήσης τους είναι: το όριο διαρροής, η αντοχή στον εφελκυσμό, η εκατοστιαία μήκυνση και η σκληρότητα. Είναι γενικά παραδεκτό, ότι αυτές οι τέσσερις ιδιότητες είναι κατάλληλες να προσδιορίσουν τις διαφορές μεταξύ των διαφόρων κραμάτων για χυτές αποκαταστάσεις, ή τις διαφορές που παρουσιάζει το ίδιο κράμα, μετά από διαφορετικές κατεργασίες. Ο πίνακας 14.10. δείχνει τη σχέση μεταξύ των διαφόρων ιδιοτήτων των 4 τύπων χρυσοκραμάτων της προδιαγραφής No 5 της ADA.

Για παράδειγμα, μπορεί κανείς να δει ότι, όπως αυξάνει η σκληρότητα από τον τύπο I προς τον τύπο IV, αυξάνει και το όριο διαρροής και η αντοχή στον εφελκυσμό. Ταυτόχρονα η μήκυνση, σε γενικές γραμμές, μειώνεται. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 14.10. τα κράματα τύπου I και II, που έχουν σκληρότητα VHN μικρότερη από 120, δεν επιδέχονται υπολογίσιμη σκλήρυνση μετά από θερμικές κατεργασίες. Αντίθετα, οι ιδιότητες των χρυσοκραμάτων τύπου III και IV, που έχουν τιμές σκληρότητας πάνω από 120, αλλάζουν σημαντικά μετά από θερμικές κατεργασίες. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με τη σύσταση των τεσσάρων τύπων κραμάτων και, ειδικότερα, με την αναλογία χρυσού/χαλκού, η οποία μόνο στους τύπους III και IV είναι κατάλληλη για τη δημιουργία της διατεταγμένης δομής, που είναι απαραίτητη για τη σκλήρυνση των χρυσοκραμάτων.

Πίνακας 14.10. Διακυμάνσεις στη σύσταση και στις μηχανικές ιδιότητες των χρυσοκραμάτων τύπου I μέχρι IV*

Τύπος	Χρυσός (%)	Πλατίνα (%)	Παλλάδιο	Όριο ροής 0.2% MN/m² Απότομη ψύξη	Όριο ροής 0.2% MN/m² Μετά από σκλήρυνση	Αντοχή στον εφελκυσμό MN/m² Απότομη ψύξη	Αντοχή στον εφελκυσμό MN/m² Μετά από σκλήρυνση	Μήκυνση % Απότομη ψύξη	Μήκυνση % Μετά από σκλήρυνση	VHN (kg/mm²) Απότομη ψύξη	VHN (kg/mm²) Μετά από σκλήρυνση
I	81-83	-	0.2-4.5	100-110	100-110	285-315	285-315	25-30	25-30	60- 70	60- 70
II	76-78	-	1-3	150-185	150-185	315-375	315-420	26-35	26-35	95-100	95-140
III	73-77	-	2-4	200-240	290-310	400-450	510-550	30-40	12-22	120-150	150-170
IV	71-74	0-1	2-5	275-310	480-510	470-520	750-790	30-35	5-7	150-170	220-250

* (R.G. Craig. Restorative dental materials. Sixth ed. 1980)

14.5.1. Ιδιότητες και χρήση κραμάτων μεγάλης περιεκτικότητας σε χρυσό, κατά τύπους

Μαλακά κράματα - Τύπος I. (Προδιαγραφή ADA No 5).

Η σκληρότητα των οδοντιατρικών χρυσοκραμάτων του τύπου I, κυμαίνεται μεταξύ 50 και 90 Vickers. Τα κράματα που βρίσκονται μέσα σ' αυτά τα όρια σκληρότητας είναι όλκιμα, με τιμή μήκυνσης 25 - 30%. Το όριο διαρροής, που βρίσκεται μεταξύ 100 και 110 MN/m^2, κάνει τα κράματα αυτά να εμφανίζουν πολύ μικρή αντίσταση στην παραμόρφωση, με αποτέλεσμα να παραμορφώνονται ακόμα και κάτω από μικρή πίεση με εργαλεία χεριού. **Εξ' αιτίας αυτής τους της ιδιότητας, τα κράματα αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούνται για χυτές εμφράξεις ομάδας I και V, κατά τις οποίες θέλουμε τα όρια της έμφραξης να επιστρώνονται με εργαλεία χεριού.**

Τα κράματα των χρυσών νομισμάτων και του χρυσού 22 καρατιών μπορεί να έχουν όμοιες μηχανικές ιδιότητες με τα κράματα τύπου I, αλλά διαφέρουν από εκείνα ως προς την αντίσταση στην αλλαγή χρώματος (tarnish) και την ικανότητα χύτευσης. Προκειμένου για οδοντιατρική χρήση, τα χρυσά νομίσματα και ο χρυσός 22 καρατιών είναι κατώτερα από τα οδοντιατρικά χρυσοκράματα τύπου I.

Κράματα μέσης σκληρότητας – Τύπος II (Προδιαγραφή ADA No 5).

Τα κράματα αυτού του τύπου έχουν σκληρότητα Vickers από 90 έως 120. Η τιμή της εκατοστιαίας τους μήκυνσης βρίσκεται κοντά στην υψηλότερη αντίστοιχη τιμή των κραμάτων τύπου I. Επομένως, τα κράματα τύπου II διαθέτουν καλή ολκιμότητα. Η τιμή του ορίου διαρροής τους είναι υψηλότερη από εκείνη των κραμάτων τύπου I. Η επίστρωσή τους και η επεξεργασία τους με εργαλεία χεριού δεν είναι τόσο εύκολη, όσο των κραμάτων τύπου I.

Τα κράματα τύπου II είναι κατάλληλα για μεμονωμένες στεφάνες, ένθετα ομάδας II και γέφυρες μικρής έκτασης.

Σκληρά κράματα - Τύπος III (Προδιαγραφή ADA No 5).

Οι τιμές σκληρότητας για τον τύπο III κυμαίνονται μεταξύ 120 και 160 Vickers. Τα κράματα της κατηγορίας αυτής μπορούν να υποστούν θερμικές κατεργασίες, μετά από τις οποίες η σκληρότητά τους δεν αλλάζει εμφανώς, αλλά η αλλαγή των ιδιοτήτων αντοχής και εκατοστιαίας μήκυνσης είναι σαφής.

Τα κράματα τύπου III είναι κατάλληλα για εγγύς-άπω-μασητικά ένθετα και για γέφυρες μέτριας έκτασης.

Πολύ σκληρά κράματα - Τύπος IV (Προδιαγραφή ADA No 5).

Τα κράματα τύπου IV εμφανίζουν, μετά από θερμικές κατεργασίες τη μεγαλύτερη αλλαγή σκληρότητας από οποιονδήποτε άλλο τύπο χρυσοκράματος. Ο τύπος αυτός κράματος, σε μαλακή κατάσταση, εμφανίζει σκληρότητα Vickers πάνω από 150, τιμή που μπορεί ν' αυξηθεί σε 250 μετά από σκλήρυνση. Οι ιδιότητες της ολκιμότητας και του ορίου διαρροής αλλάζουν επίσης σημαντικά, μετά από θερμικές κατεργασίες. Η αντοχή στον εφελκυσμό μπορεί ν' αυξηθεί από 300 MN/m^2 περίπου, σε 500 MN/m^2 ή και περισσότερο μετά τη σκλήρυνση. Μια τέτοια αύξηση έχει ζωτική σημασία για πολλές αποκαταστάσεις δοντιών.

Τα κράματα τύπου IV είναι κατάλληλα για σύνθετα ένθετα, στεφάνες, εκτεταμένες γέφυρες, μερικές οδοντοστοιχίες, τηλεσκοπικές στεφάνες και φρεζαριστές εργασίες.

Το μέτρο ελαστικότητας των οδοντιατρικών χρυσοκραμάτων κυμαίνεται μεταξύ 75.000 και 105.000 MN/m^2 (11.000.000 και 15.000.000 lb/in^2) και εξαρτάται από τη σύσταση του κράματος, γι' αυτό και δεν είναι καθορισμένο για την κάθε κατηγορία κράματος, αλλά μπορεί να ποικίλλει ακόμα και ανάμεσα σε κράματα της ίδιας κατηγορίας. **Το μέτρο ελαστικότητας δεν επηρεάζεται από τις θερμικές κατεργασίες, από τις οποίες επηρεάζονται άλλες ιδιότητες (όπως η σκληρότητα, το όριο διαρροής, η εκατοστιαία μήκυνση).**

14.6. Κράματα με μειωμένη περιεκτικότητα σε χρυσό

Τα κράματα της κατηγορίας αυτής περιέχουν χρυσό γύρω στο 50%. Η προσθήκη παλλαδίου σε ποσοστό 10 - 15% τους εξασφαλίζει αντίσταση απέναντι στη διάβρωση από τα στοματικά υγρά, καθώς και σταθερότητα χρώματος. Τα υπόλοιπα συστατικά τους είναι άλλα μέταλλα της οικογένειας της πλατίνας, σε μικρότερο ποσοστό από το παλλάδιο, καθώς και άργυρος, χαλκός και άλλα μη ευγενή μέταλλα.

Η συμβολή του παλλάδιου στην αντοχή του κράματος απέναντι στη διάβρωση, είναι διπλάσια από την αντίστοιχη συμβολή ίδιας ποσότητας χρυσού κι αυτό γιατί μεταξύ ισοβαρών ποσοτήτων παλλαδίου και χρυσού, η ποσότητα του παλλαδίου περιέχει σχεδόν το διπλάσιο αριθμό ατόμων (Ατομικό βάρος Pd 107, Au 197).

Για την αντοχή ενός κράματος απέναντι στη διάβρωση, καθοριστική σημασία έχει να περιβάλλονται όλα τα άτομα των μη ευγενών μετάλλων του κράματος από άτομα ευγενών μετάλλων.

Η μεγάλη περιεκτικότητα σε παλλάδιο αυξάνει τη θερμοκρασία τήξης του κράματος και κάνει το χρώμα του να πλησιάζει εκείνο του αργύρου.

Τα κράματα αυτής της κατηγορίας ονομάζονται και οικονομικά κράματα χρυσού, γιατί είναι φτηνότερα απ' ότι τα κράματα χρυσού - πλατίνας. Εξ' άλλου, επειδή το ειδικό τους βάρος είναι μικρότερο (14 g/cm^3), εξασφαλίζεται κέρδος και από τη διαφορά του βάρους τους ανά μονάδα όγκου.

Η προσθήκη χαλκού και άλλων στοιχείων κάνει τα κράματα αυτά επιδεκτικά στη σκλήρυνση με κατακρήμνιση. Επίσης η προσθήκη, σε μικρό ποσοστό, κασσίτερου, ψευδάργυρου και ίνδιου χαμηλώνει το θερμοκρασιακό διάστημα τήξης τους. Η παρουσία χαλκού και ψευδάργυρου, από την άλλη μεριά, πρέπει να μας κάνει επιφυλακτικούς, προκειμένου να χρησιμοποιήσουμε τα κράματα αυτά σε επανειλημμένες χυτεύσεις, χωρίς προσθήκη νέου κράματος. Πειράματα που έγιναν από το εργαστήριο της Ακίνητης Προσθετικής του Πανεπιστημίου Αθηνών έδειξαν ότι, το ποσοστό απώλειας χαλκού και ψευδαργύρου, κατά τις επανειλημμένες χυτεύσεις κραμάτων χρυσού - πλατίνας, χωρίς προσθήκη καινούργιου κράματος, ήταν μεγάλο και είχε δυσμενείς επιπτώσεις στις μηχανικές ιδιότητες και ιδιαίτερα στο όριο διαρροής των κραμάτων.

Σχετικά με την ανθεκτικότητα αυτών των κραμάτων στο στοματικό περιβάλλον, πολλοί διατύπωσαν επιφυλάξεις, γιατί συσχέτιζαν τη σταθερότητα του κράματος με την υψηλή περιεκτικότητα σε χρυσό. Κλινικές και εργαστηριακές έρευνες έδειξαν, πως τα κράματα με μειωμένη περιεκτικότητα σε χρυσό, αν και υστερούν απέναντι στα κράματα Au-Pt, είναι αποδεκτά στην οδοντιατρική κλινική πράξη. Μια πρόσφατη έρευνα απέδειξε ότι, τα κράματα αυτά, εμφυτευμένα σε ιστούς για 14 μέρες, έδειξαν καλή βιολογική συμπεριφορά.

Η διαδικασία χύτευσης των κραμάτων αυτών είναι ίδια με εκείνη των κλασσικών χρυσοκραμάτων, με μόνη τη διαφορά ότι, λόγω του μικρότερου ειδικού τους βάρους, απαιτούν ευρύτερο αγωγό χύτευσης και μεγαλύτερη δύναμη στη φρόντα. Η παρουσία του παλλαδίου αποτελεί έναν επιπλέον λόγο, για την αποφυγή υπερθέρμανσης του κράματος κατά τη χύτευση.

Τα κράματα αυτής της κατηγορίας ανήκουν κυρίως στα πολύ σκληρά κράματα (VHN 180 μέχρι 300) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για στεφάνες, γέφυρες, δοκούς και φρεζαριστές εργασίες. Λόγω της μεγάλης εκατοστιαίας μήκυνσης την οποία διαθέτουν, τόσο σε μαλακή κατάσταση μετά από θερμική κατεργασία (20-30%), όσο και σε σκληρυμένη (5-20%), μπορούν να λειανθούν και να στιλβωθούν καλά.

14.7. Κράματα αργύρου - παλλαδίου

Τα κράματα αυτής της κατηγορίας χαρακτηρίζονται, από το χρώμα τους, και σαν λευκά πολύτιμα κράματα. Τα οδοντιατρικά κράματα της κατηγορίας αυτής περιέχουν σαν βασικά στοιχεία άργυρο, περίπου 65% και παλλάδιο 20-25%. Το παλλάδιο παίζει ουσιαστικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες του κράματος και το κάνει προπαντός ανθεκτικό στη διάβρωση. Τα περισσότερα από τα κράματα αργύρου - παλλαδίου περιέχουν και χρυσό από 1 έως 10%. Ο χρυσός κάνει το κράμα πιο ευκατέργαστο και κυρίως, επιτρέπει την προσθήκη μη πολύτιμων μετάλλων σε μεγαλύτερη αναλογία απ' ότι στα σκέτα κράματα αργύρου - παλλαδίου.

Τα μη ευγενή μέταλλα προστίθενται για να βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων, να χαμηλώνουν τη θερμοκρασία τήξης τους, να τα κάνουν πιο λεπτόρρευστα και κυρίως, να τα κάνουν να σκληρύνονται μετά από θερμικές κατεργασίες. Τα μέταλλα που κυρίως χρησιμοποιούνται είναι: χαλκός, ψευδάργυρος και, κατά δεύτερο λόγο, κασσίτερος, κοβάλτιο και νικέλιο.

Μερικά από τα κράματα αργύρου - παλλαδίου περιέχουν πλατίνα σε μικρή ποσότητα (έως 5%). Η πλατίνα τα κάνει πιο λεπτόκοκκα, σκληρότερα, ανθεκτικότερα και ελαστικότερα. Τα κράματα αργύρου - παλλαδίου χρησιμοποιήθηκαν πολύ, πριν και αμέσως μετά το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο. Ως την απελευθέρωση της τιμής του χρυσού, από τις ΗΠΑ, είχαν όλο και λιγότερη ζήτηση σε σχέση με τα κράματα χρυσοπλατίνας, γιατί η επεξεργασία τους απαιτεί μεγαλύτερη προσοχή.

Σε αναλογία 35% παλλάδιο και 65% άργυρος, το κράμα έχει τις υψηλότερες τιμές μέτρου ελαστικότητας και σκληρότητας.

Ιδιαίτερο ρόλο, στη συμπεριφορά των κραμάτων αυτής της κατηγορίας, παίζουν:
(α) η καθαρότητα των προς κραματοποίηση μετάλλων και (β) η κατεργασία και ο τρόπος συνδυασμού των διαφόρων μετάλλων του κράματος.

Οι ιδιότητες των κραμάτων αργύρου - παλλαδίου είναι οι εξής:

α) Όλα είναι λευκωπά

β) Θερμοκρασιακό διάστημα τήξης 940 - 1240°C. Θερμοκρασιακό διάστημα τήξης των κολλήσεων 740 - 950°C.

γ) Πυκνότητα 10,9 - 11,4 g/cm^3.

δ) Σκληρότητα Brinell 50 -150 και για τα σκληρυμένα έως 260.

ε) Όριο διαρροής 90 - 480 MN/m^2 και για τα σκληρυμένα έως 900 MN/m^2.

στ) Εκατοστιαία μήκυνση 42-24%, σκληρυμένα έως 6%.

ζ) Γραμμική συστολή 1.8 - 2 (χρυσοκράματα, 1.6 - 1.9%, κράματα κοβαλτίου -

χρωμίου 2.2 - 2.5%).

Οι διαφορές των κραμάτων αργύρου - παλλαδίου από τα κλασσικά χρυσοκράματα είναι οι εξής:

α) η θερμοκρασία τήξης τους είναι υψηλότερη

β) Είναι γενικά σκληρότερα

γ) Έχουν μικρό ποσοστό εκατοστιαίας μήκυνσης

δ) Έχουν μικρότερο ειδικό βάρος

ε) Έχουν χρώμα λευκωπό.

Τα κράματα αργύρου - παλλαδίου μπορούν να υποστούν θερμικές κατεργασίες, αλλά η έκταση της μεταβολής των μηχανικών τους ιδιοτήτων, μετά από τις κατεργασίες αυτές, αμφισβητείται.

Η χύτευση των κραμάτων αυτών παρουσιάζει ορισμένες διαφορές από τη χύτευση των κλασσικών χρυσοκραμάτων. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας τήξης τους, απαιτούν πυροχώματα φωσφορικού ή πυριτικού τύπου. Χρειάζονται προσοχή, ώστε να μην υπερθερμαίνονται, γιατί τότε υπάρχει κίνδυνος να εξαερωθεί το παλλάδιο. Χρειάζονται ισχυρότερη φυγοκέντριση, όπως και τα κράματα μειωμένης περιεκτικότητας σε χρυσό. Κατά τον καθαρισμό τους πρέπει να αποφεύγεται η χρήση οξέων ώστε να μην προσβάλλεται η επιφάνεια του χυτού. Επειδή έχουν την τάση να δημιουργούν σουλφίδια, όπως όλα τα κράματα που περιέχουν πολύ άργυρο, παλλάδιο ή χαλκό, πρέπει να παίρνονται οι παρακάτω προφυλάξεις:

α) Να απομακρύνεται τελείως το κερί από το πυρόχωμα.

β) Το πυρόχωμα να μην προθερμαίνεται περισσότερη ώρα, ούτε σε υψηλότερη απ' ότι προβλέπεται, θερμοκρασία.

γ) Το λειώσιμο του μετάλλου να γίνεται σε ηλεκτρικές συσκευές.

δ) Να μην χρησιμοποιούνται πυρόχωματα που περιέχουν άνθρακα.

ε) Να μην υπερθερμαίνεται το κράμα.

Η ακρίβεια της εφαρμογής των χυτών, από κράματα αργύρου - παλλαδίου, στα εκμαγεία, αν και βρίσκεται μέσα στα παραδεκτά όρια, είναι μικρότερη από εκείνη των χρυσοκραμάτων. Επίσης, η απορρόφηση αερίων, κατά την τήξη των κραμάτων αργύρου - παλλαδίου, είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ότι στα χρυσοκράματα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία και την έγκλειση πόρων κατά την πήξη των κραμάτων αυτών. Το φαινόμενο αυτό κάνει πιο επιτακτική την ανάγκη χρησιμοποίησης ηλεκτρικών συσκευών επαγωγής για την τήξη των κραμάτων αργύρου - παλλαδίου.

Δεδομένου ότι ο άργυρος είναι ένα μέταλλο που οξειδώνεται εύκολα, το κύριο πρόβλημα των κραμάτων αργύρου - παλλαδίου είναι η διάβρωσή τους στο στοματικό περιβάλλον. Έχει όμως αποδειχτεί, πως η προσθήκη παλλαδίου σε ποσοστό περίπου 25%, αυξάνει την αντίσταση του κράματος στη διάβρωση κατά 1000%.

Κατά το συνδυασμό αργύρου με παλλάδιο, μεγάλη σημασία έχει το ποσοστό χαλκού που προστίθεται στο κράμα. Πέρα από ένα ορισμένο ποσοστό, η προσθήκη χαλκού συντελεί στο σχηματισμό σουλφιδίων του αργύρου, εξουδετερώνοντας έτσι την ευεργετική επίδραση του παλλαδίου.

Από τις μέχρι τώρα έρευνες σχετικά με τη συμπεριφορά τους στο στόμα, τα κράματα αργύρου - παλλαδίου τοποθετούνται, από πλευράς αντοχής στη διάβρωση, στην τελευταία θέση απ' όλα τα είδη κραμάτων.

Η εργαστηριακή επεξεργασία των κραμάτων αυτών, απαιτεί μεγαλύτερη προσοχή, απ' ότι εκείνη των κραμάτων μεγάλης περιεκτικότητας ή μειωμένης περιεκτικότητας σε χρυσό. Γενικά, θα πρέπει να είμαστε πολύ επιφυλακτικοί στη χρησιμοποίηση κραμάτων Ag - Pd.

14.8. Κράματα για μεταλλοκεραμική

Μεταλλοκεραμική είναι η τεχνική του ψησίματος κεραμικών μαζών επάνω σε μεταλλικό σκελετό. Το 1728, ο Pierre Fauchard, στο βιβλίο του «Ο Γάλλος οδοντογιατρός» αναφέρει για πρώτη φορά την εφυάλωση χρυσών κραμάτων.

Ο τρόπος του ψησίματος κεραμικών μαζών πάνω σε σκελετούς από πλατίνα ή πλατίνα και ιρίδιο, ήταν ήδη γνωστός από το 1884. Όμως, μόλις το 1956 περιγράφηκε από τους Silver, Klein και Howard μια εύχρηστη μέθοδος μεταλλοκεραμικής τεχνικής. Ώσπου να φτάσουμε στο σημερινό επίπεδο μεταλλοκεραμικών εργασιών, οι αποτυχίες ήταν αρκετά συχνές. Αυτό οφειλόταν στο γεγονός, ότι οι δύο κατηγορίες υλικών, το μέταλλο και οι κεραμικές μάζες, είχαν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συχνά στην κεραμική μάζα ρωγμές, που έκαναν την πορσελάνη να ξεκολλάει από το μέταλλο. Οι ιδιότητες των δύο υλικών τελικά συνταιριάστηκαν, μόνο μετά από μακροχρόνιες πειραματικές προσπάθειες.

Η σύγχρονη εποχή της μεταλλοκεραμικής αρχίζει στις ΗΠΑ το 1958, με το σύστημα της Ceramco και στη Γερμανία το 1962, με την τεχνική της VITA. Στα επόμενα χρόνια δίπλα στα ευγενή κράματα, εμφανίστηκαν τα κράματα μη ευγενών μετάλλων, καθώς και τα κράματα με μικρή περιεκτικότητα σε χρυσό.

Καθοριστικό ρόλο στο συνδυασμό κεραμικών μαζών και κραμάτων, παίζουν σήμερα οι οδηγίες των κατασκευαστών, οι οποίες συνοδεύουν τους καταλόγους με τις ιδιότητες των διαφόρων κραμάτων. Σε αντίθεση με τις πρώτες κεραμικές μάζες, οι οποίες προτείνονταν από τους κατασκευαστές για ορισμένα μόνον κράματα, τα σημερινά κράματα χρησιμοποιούνται με οποιαδήποτε κεραμική μάζα, αρκεί να ακολουθούνται οι οδηγίες των κατασκευαστών.

14.8.1. Κράματα για μεταλλοκεραμική με μεγάλη περιεκτικότητα σε χρυσό

Τα κράματα που χρησιμοποιούνται για στεφάνες και γέφυρες με ακρυλική επικάλυψη, δεν είναι κατάλληλα για μεταλλοκεραμικές εργασίες. Η θερμοκρασία τήξης τους (περίπου 900°C) βρίσκεται κάτω από τη θερμοκρασία που ψήνεται η πορσελάνη (960 - 980°C). Εκτός αυτού, προκειμένου να υπάρξει δεσμός μεταξύ μετάλλου και πορσελάνης, απαιτείται η δημιουργία ορισμένων οξειδίων, τα οποία δημιουργούνται με την προσθήκη στο κράμα κυρίως ίνδιου, κασσίτερου, ψευδάργυρου και σίδηρου.

Στη δημιουργία των απαραίτητων για το μεταλλοκεραμικό δεσμό οξειδίων, πρωτεύοντα ρόλο παίζουν η θερμοκρασία οξείδωσης του μεταλλικού σκελετού και η διάρκεια της οξείδωσης. Πολύ χαμηλή θερμοκρασία ή μικρής διάρκειας οξείδωση, δεν επιτρέπουν τη δημιουργία των οξειδίων που απαιτούνται για τη σύνδεση. Αντίθετα, υψηλή θερμοκρασία οξείδωσης ή οξείδωση πιο παρατεταμένη από το κανονικό, δημιουργούν μια παχειά στιβάδα οξειδίων, που ξεκολλάει εύκολα από το μεταλλικό σκελετό.

Η πυράκτωση των μεταλλικών σκελετών για τη δημιουργία οξειδίων, επηρεάζει και το χρώμα των οξειδίων σύνδεσης. Τελικός στόχος είναι η δημιουργία ανοιχτόχρωμων οξειδίων σύνδεσης, έτσι ώστε το χρώμα της πορσελάνης να επηρεάζεται όσο γίνεται λιγότερο. Η κατάλληλη θεμοκρασία οξείδωσης βρίσκεται γύρω στους 950 °C και

η σωστή διάρκεια οξείδωσης είναι, κατά κανόνα, περίπου 10 λεπτά. Μερικά κράματα χρειάζονται και δεύτερη πυράκτωση οξείδωσης, γιατί τα οξείδια που δημιουργούνται με την πρώτη είναι πολύ σκοτεινόχρωμα και πρέπει ν' απομακρυνθούν.

Τα κράματα ευγενών μετάλλων για μεταλλοκεραμική (Πιν. 14.11.) περιέχουν χρυσό 70 - 90% κατά βάρος, πλατίνα 2 - 15% κατά βάρος, παλλάδιο 0,5 - 10% κατά βάρος καθώς και άργυρο, χαλκό, ίνδιο, σίδηρο κ.ά.

Η προσθήκη μετάλλων της οικογένειας της πλατίνας προσδίδει μια λεπτόκοκκη κρυσταλλική δομή και είναι καθοριστική για τη μεγάλη αντοχή και σκληρότητα των ευγενών χρυσοκραμάτων. Επιπλέον, τα κράματα αυτά έχουν την ιδιότητα να σκληρύνονται κατά τη διαδικασία του ψησίματος της πορσελάνης. Η ιδιότητα αυτή εξαρτάται από την προσθήκη ελάχιστων ποσοτήτων σίδηρου, ιρίδιου και κασσίτερου.

Η συγκόλληση μεμονωμένων τμημάτων μπορεί να γίνει είτε πριν, είτε μετά από το ψήσιμο της κεραμικής μάζας.

Μαζί με τα κράματα ευγενών μετάλλων για μεταλλοκεραμική χρησιμοποιούνται και κολλοειδή διαλύματα καθαρού χρυσού «bonding agents», τα οποία τοποθετούνται σαν επικαλυπτικό στρώμα, για να προσδίδουν καλύτερο χρώμα στη γκρίζα οξειδωμένη μεταλλική επιφάνεια. Ο επικαλυπτικός χρυσός δε φαίνεται να επιδρά στο δεσμό μετάλλου και κεραμικής μάζας.

Πίνακας 14.11. Εκατοστιαία σύσταση ενός κράματος ευγενών μ ετάλλων για μεταλλοκεραμική, κατά βάρος (Degussa 153 3233).

Au	70-90%	Pt	5-15%
Pd	0,5-10%	In	0,1-2%
Sn	0,1-2%	Re	0,05-1%
Fe	0,1-1%	Ag	≤5%
Cu	≤1%	Ir	0,05-0,5%
Zn	≤0,5%		

14.8.2. Κράματα για μεταλλοκεραμική με μειωμένη περιεκτικότητα σε χρυσό

Ο χρυσός και η πλατίνα μπορούν να αντικατασταθούν από παλλάδιο ή άργυρο, με στόχο τη μείωση του κόστους. Η ελάττωση του χρυσού και της πλατίνας μειώνει το ειδικό βάρος κατά 20%, έτσι ώστε τα κράματα αυτά έχουν ειδικό βάρος περί τα $13 g/cm^3$. Η περιεκτικότητα σε χρυσό αυτών των κραμάτων δεν πρέπει να είναι μικρότερη από 50%, ενώ το συνολικό ποσοστό χρυσού και μετάλλων της πλατίνας βρίσκεται μεταξύ 60% και 94%.

Τα χυτά των κραμάτων με μειωμένη περιεκτικότητα σε χρυσό είναι περισσότερο χοντρόκοκκα, απ' ότι τα λευκά κράματα Au-Pt, εμφανίζουν όμως ομοιογενή δομή με αριθμό κόκκων περί τους $1000/mm^2$.

Η αντικατάσταση του χρυσού και της πλατίνας έχει επίδραση στο χρώμα και τη σύνθεση των οξειδίων σύνδεσης. Το χρώμα των οξειδίων σύνδεσης, μετά την οξείδωση του μετάλλου, εμφανίζεται από βαθύ γκρίζο μέχρι ανοιχτό μαύρο, έτσι ώστε να χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στην περιοχή του αυχένα, για να μην γκριζάρει η πορσελάνη. Ένα πρόβλημα που μπορεί να εμφανίζεται, κατά το ψήσιμο της πορσελάνης πάνω σ' αυτά τα κράματα, είναι ο κιτρινοπράσινος χρωματισμός της αδιαφάνειας (opaque) από τα οξείδια του αργύρου.

Αυτό συμβαίνει, επειδή κατά την απαέρωση και το ψήσιμο κραμάτων που περιέχουν άργυρο, αυτός εξαερώνεται προς τα τοι-

χώματατα του φούρνου και κατακρημνίζεται κατά το επόμενο ψήσιμο, σαν οξείδιο του αργύρου, στον ψυχρότερο μεταλλικό σκελετό. Στη συνέχεια, κατά το ψήσιμο της αδιαφάνειας, διαλύεται το οξείδιο του αργύρου στην αλκαλική κεραμική μάζα, με αποτέλεσμα την αλλοίωση του χρώματος και μερικές φορές το ξεφλούδισμα της πορσελάνης λόγω των οξειδίων του αργύρου.

Ο κίνδυνος του χρωματισμού αποφεύγεται, εάν το ψήσιμο γίνεται σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Γι' αυτό το λόγο, ορισμένοι κατασκευαστές συστήνουν την τοποθέτηση μέσα στο φούρνο σε κάθε ψήσιμο, δισκίων άνθρακα ή τον εβδομαδιαίο καθαρισμό του φούρνου με ραβδία γραφίτη.

Το πρόβλημα του χρωματισμού λύνεται με την αντικατάσταση του αργύρου από παλλάδιο. Στα κράματα χωρίς άργυρο προστίθεται συνήθως, σαν καινούργιο στοιχείο, το γάλλιο σε ποσοστό μεταξύ 12 και 20%.

14.8.3. Κράματα AgPd, PdAg και Pd χωρίς Ag για μεταλλοκεραμική

Τα κράματα της κατηγορίας αυτής χαρακτηρίζονται από τη μικρή τους περιεκτικότητα σε χρυσό (40-2% κατά βάρος). Ο χρυσός αντικαθίσταται με άργυρο (18-40% κατά βάρος) και παλλάδιο (29-60% κατά βάρος). Στα κράματα αυτά περιέχονται επίσης χαλκός, σίδηρος, ιρίδιο, ρήνιο, κασσίτερος και ψευδάργυρος, σε αναλογία που δεν υπερβαίνει το 8-10%, για όλα μαζί.

Τα κράματα αργύρου-παλλαδίου είναι λευκόγκριζα, φτηνότερα και ελαφρότερα από τα κράματα χρυσού-πλατίνας και ο χρόνος που απαιτείται για την επεξεργασία τους, δε διαφέρει από το χρόνο που απαιτείται για τα χρυσοκράματα.

Ένα μεγάλο πρόβλημα των κραμάτων αυτών είναι η πρασινωπή απόχρωση της πορσελάνης, που οφείλεται στον περιεχόμενο άργυρο. Για τον αποκλεισμό αυτού του μειονεκτήματος, προσφέρονται στο εμπόριο και κράματα χωρίς άργυρο. Ο συχνός επίσης καθαρισμός του φούρνου ψησίματος της πορσελάνης, περιορίζει στο ελάχιστο την εμφάνιση της πρασινωπής απόχρωσης.

Η μεγάλη περιεκτικότητα αυτών των κραμάτων σε άργυρο, κάνει δύσκολη την εξισορρόπηση του συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ του κράματος και της κεραμικής μάζας, επειδή ο άργυρος έχει ένα σχετικά μεγάλο συντελεστή θερμικής διαστολής. Επίσης, ο άργυρος και το παλλάδιο εμφανίζουν, σε υψηλές θερμοκρασίες, αυξημένη τάση πρόσληψης οξυγόνου, και γι' αυτό, μετά την οξείδωση, δεσμεύουν μεγαλύτερες ποσότητες αερίων.

Κράματα μεταλλοκεραμικής με βάση τον άργυρο και το παλλάδιο χρησιμοποιούνται στις ΗΠΑ από το 1974.

Τα κράματα της κατηγορίας αυτής διακρίνονται σ'αυτά που περιέχουν Ag και σ' αυτά που δεν περιέχουν καθόλου Ag. Η αφαίρεση από τα κράματα αυτά του Ag έγινε, προκειμένου να αντιμετωπιστεί τόσο το πρόβλημα του κιτρινοπράσινου χρωματισμού της πορσελάνης, όσο και της ενδεχόμενης διάβρωσης των κραμάτων που περιέχουν Ag.

Τα κράματα Pd χωρίς Ag δεν εμφανίζουν το μειονέκτημα του χρωματισμού της πορσελάνης, εμφανίζουν όμως θερμοκρασιακό διάστημα τήξης υψηλότερο απ' όλα τα κράματα ευγενών μετάλλων και προσλαμβάνουν εύκολα άνθρακα – εφ' όσον το λειώσιμο γίνεται σε χοάνες από γραφίτη – γεγονός που αυξάνει την ψαθυρότητα του κράματος και τον κίνδυνο δημιουργίας φυσαλίδων μέσα στην κεραμική μάζα. Για το

λόγο αυτό, τα κράματα αυτά πρέπει να λειώνουν σε κεραμικές χοάνες και όχι σε χοάνες από γραφίτη.
Τα κράματα αυτής της κατηγορίας χρειάζονται, σε σχέση με τα χρυσοκράματα, ευρύτερους αγωγούς χύτευσης και μεγαλύτερη δύναμη στη φυγοκέντριση κατά τη χύτευση. Τα χωρίς Ag κράματα παλλάδιου, εμφανίζουν πολύ καλύτερη συμπεριφορά στη διάβρωση απ' ότι τα κράματα που περιέχουν Ag, γι' αυτό και συστήνονται περισσότερο, μια και η διαφορά τιμής είναι πολύ μικρή.

14.9. Κράματα μη ευγενών μετάλλων για μεταλλοακρυλικά

Τα κράματα αυτής της κατηγορίας συγκεντρώνουν τη μεγαλύτερη προσοχή, μια και το κόστος τους διαφέρει σημαντικά από το κόστος των κραμάτων ευγενών μετάλλων. Η πείρα μας γύρω από τη συμπεριφορά των κραμάτων αυτών στο στόμα είναι σχετικά μικρή, ενώ δε λείπουν οι αντιρρήσεις για τη βιοσυμβατότητά τους.
Τα κράματα που σήμερα χρησιμοποιούνται για την κατασκευή στεφανών και γεφυρών περιέχουν βασικά νικέλιο, σε ποσοστό 68-81%, και χρώμιο σε ποσοστό 13 - 27%. Τα κράματα αυτά περιέχουν περισσότερο νικέλιο παρά κοβάλτιο, σε αντίθεση με τα κράματα των μερικών οδοντοστοιχιών. Ο λόγος είναι, ότι το νικέλιο έχει θερμικό συντελεστή πλησιέστερο προς εκείνον των χρυσοκραμάτων και δίνει κράματα μαλακότερα από τα κράματα Co.
Η δομή των κραμάτων νικελίου - χρωμίου παρουσιάζει μεγάλη διαφορά από τη δομή των χρυσοκραμάτων. Συγκεκριμένα, ενώ στην περίπτωση των χρυσοκραμάτων βλέπουμε κόκκους με ομοιογενή σύσταση, κατά την πήξη των κραμάτων νικελίου-χρωμίου δημιουργείται δίκτυο δεντριτικής μορφής, με ανομοιόμορφη κατανομή των διαφόρων στοιχείων μέσα στη μάζα του κράματος. Αυτό οφείλεται στο ότι, κατά τη χύτευση των κραμάτων αυτών, μερικά από τα στοιχεία που περιέχουν, όπως το νικέλιο, το χρώμιο και το μολυβδαίνιο,έχουν την τάση να αντιδρούν με στοιχεία, όπως ο άνθρακας και το αργίλιο. Επειδή, όμως, ο άνθρακας, το αργίλιο και άλλα στοιχεία έχουν μικρή διαλυτότητα στο σύστημα νικελίου-χρωμίου δεν ομοιογενοποιούνται με τη μάζα των υπόλοιπων μετάλλων του κράματος, αλλά κατακρημνίζονται δημιουργώντας τις ανομοιογενείς δεντριτικές μορφές. Γι' αυτό και οι μηχανικές ιδιότητες αυτών των κραμάτων, καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο χύτευσής τους.
Από πλευράς μηχανικών ιδιοτήτων, τα κράματα της κατηγορίας αυτής, σε σχέση με τα σκληρά κράματα χρυσού-πλατίνας, έχουν:

α) Διπλάσια περίπου τιμή μέτρου ελαστικότητας και ορίου διαρροής.
β) Μεγαλύτερο όριο θραύσης στον εφελκυσμό.
γ) Μεγαλύτερη σκληρότητα.
δ) Μικρότερη ολκιμότητα.

Είναι γενικά παραδεκτό ότι, συγκριτικά με τα χρυσοκράματα, τα κράματα νικελίου-χρωμίου είναι πιο ευπαθή στο στοματικό περιβάλλον. Με την τοποθέτηση χρωμιονικελιούχων εργασιών κοντά σε αμάλγαμα ή χρυσό, δεν αποκλείεται η πιθανότητα δημιουργίας γαλβανικών στοιχείων στο στόμα.
Περίπου το 2% των ανθρώπων και από αυτό το 20% των γυναικών εμφανίζουν αλλεργία στο νικέλιο, οπότε αποκλείεται η χρήση τέτοιων κραμάτων σ' αυτά τα άτομα. Από αρκετούς ερευνητές εκφράζεται η υπόνοια, ότι οι έρευνες γύρω από την τοξικότητα των κραμάτων νικελίου-χρωμίου είναι

σχετικά μικρής χρονικής διάρκειας και ότι δεν αποκλείεται, μακροπρόθεσμα, να αποδειχτεί ότι τα κράματα αυτά έχουν τοξική δράση, απελευθερώνοντας μεταλλικά ιόντα πρός τους παρακείμενους ιστούς. Σε σχετικές έρευνες διαπιστώθηκε ότι, όταν συνυπάρχουν στο στόμα εργασίες διαφορετικών κραμάτων, αυξάνονται σημαντικά στο σάλιο η αλκαλική φωσφατάση, η όξινη φωσφατάση, η α-αμυλάση και τα ιόντα K^+, Na^+ και Cl^-. Παράλληλα, αυξάνει η συχνότητα και η ένταση παθολογικών συμπτωμάτων, όπως ξηροστομία, καυσαλγία, υποτροπιάζουσες άφθες κ.λπ.

Ένας άλλος κίνδυνος που συνοδεύει τα κράματα αυτής της κατηγορίας, είναι η σκόνη που εισπνέεται κατά την επεξεργασία τους. Γι' αυτό το λόγο, είναι απαραίτητο να λαμβάνονται ειδικά μέτρα προφύλαξης (π.χ. ισχυροί απορροφητήρες, υγρός τροχισμός κ.λπ.).

14.10. Κράματα μη ευγενών μετάλλων για μεταλλοκεραμική

Τα κράματα της κατηγορίας αυτής περιέχουν μεγάλη ποσότητα νικελίου (περίπου 70% κατά βάρος), καθώς και χρώμιο (15-20% κατά βάρος), μολυβδαίνιο, μαγγάνιο, αλουμίνιο, πυρίτιο και άλλα στοχεία (Πιν. 14.12.).

Ο δεσμός της κεραμικής μάζας με τα κράματα αυτά είναι το ίδιο καλός, όσο και με τα κράματα ευγενών μετάλλων. Συγκριτικά πειράματα που έγιναν, διαπίστωσαν ότι δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές. Στον πίνακα 14.13. αναγράφονται οι τιμές συνάφειας μετάλλου και πορσελάνης σε διάφορα κράματα, μετά από εφαρμογή διατμητικών τάσεων.

Μερικά από τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν τα κράματα αυτά, απέναντι στα κράματα ευγενών μετάλλων είναι: η υποδεέστερη πιστότητα εφαρμογής του χυτού στο κολόβωμα, ο δυσκολότερος τρόπος επεξεργασίας τους και οι ενδεχόμενοι κίνδυνοι για την υγεία, κυρίως αυτών που τα επεξεργάζονται. Ιδιαίτερα, πρέπει να επισημανθεί η ευαισθησία ορισμένων ατόμων στο νικέλιο που περιέχεται σ' αυτά τα κράματα. Η ευαισθησία στο νικέλιο είναι συχνότερη στις γυναίκες παρά στους άνδρες. Σε ευαισθητοποιημένα άτομα αντενδείκνυται η τοποθέτηση κραμάτων που περιέχουν νικέλιο. Επίσης, μερικά από τα κράματα αυτά περιέχουν βηρύλλιο, το οποίο είναι καρκινογόνο, ιδιαίτερα σαν εισπνεόμενη σκόνη. Σήμερα, το βηρύλλιο έχει αφαιρεθεί από τα περισσότερα κράματα.

Επειδή το πρόβλημα των κραμάτων αυτών εντοπίζεται ιδιαίτερα στην εισπνεόμενη

Πίνακας 14.12. Σύσταση τυπικού κράματος μη ευγενών μετάλλων για μεταλλοκεραμική.

Ni	68%	Cr	16,5%
Mo	4,9%	Mn	3,8%
Al	3,5%	Άλλα μέταλλα	3,3%

Πίνακας 14.13. Συνάφεια μετάλλου και κεραμικής μάζας σε kp/m^2.

Κράματα χρυσού-πλατίνας	Herador G	400
	Herador H	360
	Degudent U	380
Κράματα μη ευγενών μετάλλων	Wiron S	330
	Ultratec	330

σκόνη, είναι απαραίτητη η χρήση ισχυρών απορροφητήρων κατά τον εκτροχισμό τους.

Τα κράματα αυτής της κατηγορίας έχουν το χρώμα της πλατίνας. Το ειδικό τους βάρος βρίσκεται μεταξύ 6,9 και 8,2 g/cm^3, είναι δηλαδή περίπου το μισό από το ειδικό βάρος των κραμάτων ευγενών μετάλλων. Η θερμοκρασία τήξης τους κυμαίνεται από 1110° - 1380°C. Οι μηχανικές τους ιδιότητες φαίνονται στον πίνακα 14.14.

Τα κράματα νικελίου - χρωμίου εμφανίζουν, συγκριτικά με τα κράματα ευγενών μετάλλων, υψηλότερο θερμοκρασιακό διάστημα τήξης, μεγαλύτερη σκληρότητα, μεγαλύτερη αντοχή στο λυγισμό και μικρότερη θερμική αγωγιμότητα. Το μέτρο ελαστικότητας εμφανίζει τη διπλάσια περίπου τιμή, έναντι των κραμάτων ευγενών μετάλλων, γεγονός που απαιτεί μεγαλύτερες δυνάμεις για ελαστική παραμόρφωση αυτών των κραμάτων.

Το γεγονός αυτό επιτρέπει την κατασκευή εκτεταμένων μεταλλοκεραμικών εργασιών, χωρίς κίνδυνο ξεφλουδίσματος της πορσελάνης λόγω ελαστικής παραμόρφωσης. Για τον ίδιο λόγο, μπορούν να κατασκευαστούν απ' αυτά τα κράματα πολύ λεπτές μεταλλικές καλύπτρες (πάχος τοιχωμάτων ≤ 0,2 mm).

Ευνοϊκή επίδραση έχει επίσης, για το υποκείμενο κολόβωμα, η μικρή θερμική αγωγιμότητα των κραμάτων μη ευγενών μετάλλων, η οποία αντιστοιχεί με το ένα έκτο της θερμικής αγωγιμότητας που εμφανίζουν τα κράματα ευγενών μετάλλων, γεγονός που προφυλάσσει τον υποκείμενο πολφό από τα θερμικά ερεθίσματα.

Τα κράματα μη ευγενών μετάλλων για μεταλλοκεραμική παρουσιάζουν, σε σχέση με τα κράματα χρυσού-πλατίνας, τα ακόλουθα μειονεκτήματα:

1. Είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα κατά την επεξεργασία τους.

2. Χρειάζονται, για το λειώσιμό τους, συσκευές που αναπτύσσουν υψηλή θερμοκρασία.

3. Είναι σκληρά και γι' αυτό η επεξεργασία τους και η αφαίρεσή τους από το στόμα είναι επίπονη.

4. Δεν επιτρέπεται η χρησιμοποίηση του περισσεύματος (μπουκαδούρα) για επόμενες χυτεύσεις.

5. Η σκόνη που παράγεται κατά τον εκτροχισμό τους είναι επικίνδυνη.

6. Εμφανίζουν υποδεέστερη εφαρμογή του χυτού στο κολόβωμα, συγκριτικά με τα κράματα ευγενών μετάλλων.

7. Ορισμένα άτομα εμφανίζουν ευαισθησία απέναντι σ' αυτά τα κράματα, λόγω του νικελίου που περιέχουν.

8. Δε δίνουν το ίδιο λεία και στιλπνή επιφάνεια με τα χρυσοκράματα.

Τα κράματα Ni-Cr είναι το ίδιο ευαίσθητα, σε λάθη που μπορούν να γίνουν κατά την επεξεργασία, όσο και τα κράματα Co-Cr,

Πίνακας 14.14. Μηχανικές ιδιότητες κραμάτων μη ευγενών μετάλλων για μεταλλοκεραμική.

Σκληρότητα (Vickers)	270	έως	380
Όριο διαρροής (0,2%)	440	έως	790 N/mm^2
Αντοχή στον εφελκυσμό	710	έως	885 N/mm^2
Μέτρο ελαστικότητας	186.900	έως	215.000 N/mm^2
Συντελεστής θερμικής διαστολής	14,3	έως	14,5x10^{-6}/^{o}C

Πίνακας 14.15. Συγκριτικές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων κραμάτων ευγενών και μη ευγενών μετάλλων.

	Κράματα ευγενών μετάλλων	Κράματα μη ευγενών μετάλλλων
Σκληρότητα BHN kp/mm^2	200-245	310-360
Αντοχή στον εφελκυσμό kp/mm^2	72	95-102
Μέτρο ελαστικότητας kp/mm^2	8.750-10.000	16.000-21.000
Θερμική αγωγιμότητα Cal/cm^2/sec/^{o}C	0,09	0,015

που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μερικών οδοντοστοιχιών. Οι συνέπειες της υπερθέρμανσης των κραμάτων Ni-Cr είναι: **δημιουργία πόρων, αδρόκοκκη δομή και εξαέρωση των συστατικών του κράματος που οξειδώνονται εύκολα, όπως το Mn και το Si.** Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, την αλλοίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και του δεσμού του κράματος με την κεραμική μάζα. Γι' αυτό, κατά τη χύτευση, πρέπει να χρησιμοποιείται μόνο καινούργιο κράμα χωρίς να υπερθερμαίνεται κατά το λειώσιμο. Στον πίνακα 14.15. συγκρίνονται οι μηχανικές ιδιότητες κραμάτων ευγενών μετάλλων και κραμάτων μη ευγενών μετάλλων.

14.11. Κράματα Co-Cr/Ni-Cr για μερικές οδοντοστοιχίες

Το 1930 εμφανίστηκε στην οδοντιατρική ένα κράμα, το οποίο περιείχε σαν κύρια συστατικά κοβάλτιο (Co) και χρώμιο (Cr). Το κράμα αυτό, που χρησιμοποιήθηκε για βάσεις μερικών οδοντοστοιχιών, με τον καιρό βελτιώθηκε και σήμερα εκτός από το κοβάλτιο και το χρώμιο, υπάρχουν κράματα που περιέχουν και νικέλιο ή νικέλιο και χρώμιο.

Τα πρώτα κράματα, που ονομάστηκαν στελίτες γιατί είχαν λαμπερό χρώμα, ήταν σκληρά και δε μαύριζαν και αντικαταστάθηκαν γύρω στο 1943 από τα βελτιωμένα nobilium και vitallium χωρίς νικέλιο, ticonium χωρίς κοβάλτιο και άλλα που έμοιαζαν με τα κράματα της βιομηχανίας, από τα οποία άλλωστε προέρχονταν.

Τα κύρια στοιχεία αυτών των κραμάτων είναι Co, Cr και Ni, τα οποία αθροιζόμενα φτάνουν το 90% κ.β., ενώ το υπόλοιπο ποσοστό καλύπτουν διάφορα στοιχεία όπως Fe, Mo, Be, C, κ.λπ. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές της A.D.A No 14 τα κράματα αυτά θα πρέπει να έχουν πάνω από 85% χρώμιο και νικέλιο ή κοβάλτιο. Στην περίπτωση που τα τρία αυτά στοιχεία αθροιζόμενα είναι κάτω από 85%, το κράμα θα πρέπει οπωσδήποτε να περιέχει τουλάχιστον 20% χρώμιο.

Κράματα με άλλες συνθέσεις είναι δυνατό να γίνουν αποδεκτά, εφόσον εξασφαλίζουν τους όρους βιολογικής συμπεριφοράς, αντοχής στη διάβρωση και τις ελάχιστες τιμές μηχανικών ιδιοτήτων που προβλέπονται από την προδιαγραφή. Η προδιαγραφή No 14 προβλέπει και μέθοδο ελέγχου, η οποία κάνει δυνατή τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των διαφόρων ερευνητικών εργασιών.

Το χρώμιο είναι υπεύθυνο για την ανθεκτι-

κότητα αυτών των κραμάτων στη διάβρωση και το μαύρισμα, εξαιτίας ενός λεπτού στρώματος οξειδίων, το οποίο δημιουργείται ταχύτατα στην επιφάνειά του, με αποτέλεσμα την πόλωση (passivation) του κράματος (παθητικοποίηση).

Η προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό πάνω από 30% δυσκολεύει τη χύτευση του κράματος και παράλληλα το κάνει ψαθυρό, εξαιτίας της δημιουργίας ψαθυρής φάσης που είναι γνωστή σαν φάση «σίγμα».

Η αναλογία 30% σε χρώμιο θεωρείται κρίσιμη και δεν πρέπει να ξεπερνιέται. Το κοβάλτιο αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας, την αντοχή σε εφελκυσμό και τη σκληρότητα περισσότερο από το νικέλιο, το οποίο πολλές φορές αντικαθιστά.

Τις κύριες ιδιότητες, όμως, στα κράματα αυτά τις δίνουν τα στοιχεία τα οποία περιέχονται σε μικρότερες αναλογίες. Από τα στοιχεία αυτά καθοριστικό ρόλο παίζει ο άνθρακας, του οποίου κάθε αλλαγή της περιεκτικότητας είναι καθοριστική για τις ιδιότητες του κράματος. Έτσι, μείωση της περιεκτικότητας του άνθρακα κάτω από 0,2%, ελαττώνει τόσο πολύ τις τιμές του ορίου διαρροής και του τελικού ορίου θραύσης, ώστε το κράμα γίνεται ακατάλληλο για οδοντιατρική χρήση.

Η αύξηση του ποσοστού του άνθρακα πάνω από 0,2%, κάνει το κράμα τόσο σκληρό και ψαθυρό ώστε αυτό γίνεται ακατάλληλο.

Το μολυβδαίνιο σε ποσοστό 3 - 6% δίνει στο κράμα αντοχή και βοηθάει στη σμίκρυνση των κόκκων του. Το αργίλιο στα νικελιούχα κράματα σχηματίζει σύμπλοκο Ni_3Al, το οποίο διασκορπιζόμενο μέσα στο κράμα προκαλεί αύξηση του ορίου θραύσης και διαρροής σε μεγάλο βαθμό. Ακόμη, το αργίλιο μαζί με το σίδηρο χρησιμεύουν σαν αναγωγικά αποξειδωτικά στοιχεία. Το βηρύλλιο σε ποσοστό 1 - 2% κάνει το κράμα περισσότερο εύτηκτο, ελαττώνοντας τη θερμοκρασία liquidus κατά 100 - 140°C, ενώ παράλληλα του δίνει μικρόκοκκη δομή και μεγαλύτερη ρευστότητα.

Το πυρίτιο και το μαγνήσιο αυξάνουν τη ρευστότητα και την ικανότητα χύτευσης του κράματος.

Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός στοιχείων ο οποίος καθορίζει τις ιδιότητες αυτών των κραμάτων. Αυτό σημαίνει, ότι κάθε μεταβολή στην ποσοστιαία αναλογία κάποιου στοιχείου μπορεί να δώσει κράμα με διαφορετικές ιδιότητες.

Οι μεταβολές, όμως, στις ιδιότητες είναι δυνατόν να προκληθούν και κατά την εργαστηριακή επεξεργασία του κράματος. Τα κράματα αυτής της κατηγορίας θεωρούνται «τεχνικά ευαίσθητα», γιατί και η παραμικρή αλλαγή στις συνθήκες χύτευσης, όπως η θερμοκρασία του καλουπιού ή η θερμοκρασία του λειωμένου κράματος, το μέγεθος και η διεύθυνση των αγωγών κ.λπ. είναι δυνατό να προκαλέσει τέτοιες αλλαγές, που το τελικό χυτό να είναι τόσο κακό, ώστε να μην πρέπει να χρησιμοποιηθεί.

Οι αλλαγές αυτές στις ιδιότητες οφείλονται στο ότι, όλα σχεδόν τα στοιχεία αυτών των κραμάτων δημιουργούν ενώσεις με τον άνθρακα (καρβίδια), τα οποία αλλάζουν τις ιδιότητες του τελικού χυτού.

14.12. Τιτάνιο

Η χρησιμοποίηση του τιτάνιου στη βιομηχανία άρχισε τη δεκαετία του 50 και πήρε αμέσως μεγάλη έκταση, εξαιτίας ορισμένων ιδιοτήτων του όπως:

- **Το μικρό ειδικό βάρος (4,5 g/cm^3)**
- **Η ιδιαίτερα μικρή θερμική αγωγιμότητα (22 W/mK).**
- **Η σχετικά υψηλή αντοχή, η οποία μπορεί να αυξηθεί ακόμα περισσότερο στα**

κράματα τιτανίου

- **Η ακτινοδιαπερατότητά του**
- **Η μεγάλη αντοχή του στη διάβρωση, ακόμα και σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον και η συνακόλουθη θαυμάσια βιοσυμβατότητά του.**

Στα πλεονεκτήματα του τιτάνιου συγκαταλέγεται και το γεγονός, ότι το τιτάνιο απαντάται στην επιφάνεια της γης σε μεγάλη συχνότητα. Συμμετέχει με ένα ποσοστό περίπου 0,6% στο φλοιό της γης και βρίσκεται στην τέταρτη θέση των πιο συχνά απαντώμενων μετάλλων. Μόνο το αργίλιο, ο σίδηρος και το μαγνήσιο απαντώνται σε μεγαλύτερη συχνότητα από το τιτάνιο, γεγονός που αποκλείει να υπάρξει, στο ορατό τουλάχιστον μέλλον, έλλειψη τιτάνιου.

Σύμφωνα με την προδιαγραφή του Γερμανικού Ινστιτούτου Τυποποίησης (DIN) σαν καθαρό τιτάνιο, θεωρείται ο βαθμός καθαρότητας από 1 μέχρι 4. Προκειμένου να προσδιοριστεί το είδος του τιτάνιου, χρησιμοποιούνται τα νούμερα του πίνακα 14.16.

Η αντοχή στη διάβρωση και η βιοσυμβατότητα του καθαρού τιτάνιου δεν οφείλεται στο θετικό δυναμικό ηρεμίας, σύμφωνα με την ηλεκτροδιακή σειρά των στοιχείων (εμφανίζει αρνητικό δυναμικό ηρεμίας) (Εικ. 14.10.), αλλά στη μεγάλη του ευκολία να ενώνεται με το οξυγόνο. Μ' αυτό τον τρόπο το τιτάνιο επικαλύπτεται, ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, με ένα απόλυτα στεγανό επίστρωμα οξειδίου, το οποίο το προφυλάσσει από διαβρωτική προσβολή.

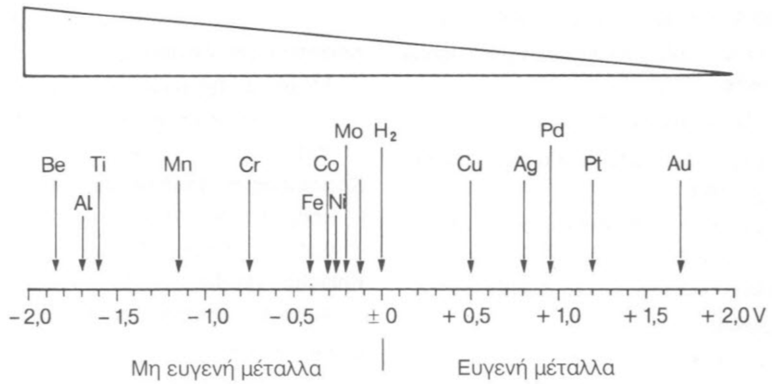
Εξ' αιτίας, όμως, της μεγάλης συγγένειας με το οξυγόνο, το λειώσιμο του τιτάνιου πρέπει να γίνεται απαραίτητα σε ατμόσφαιρα απαλλαγμένη από οξυγόνο (κενό αέρος ή ατμόσφαιρα με αργό). Η χρησιμοποίηση της τεχνολογίας που εφαρμόζεται στη χύτευση των κραμάτων μη ευγενών μετάλλων, δεν είναι κατάλληλη για το τιτάνιο, επειδή το τιτάνιο πάνω από τους 850°C απορροφά υπερβολική ποσότητα αερίων (κυρίως οξυγόνο, υδρογόνο, άζωτο και αλογόνα), με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας πορώδους επιφάνειας πάχους περίπου 100μm, η οποία ονομάζεται φάση «a-case». Στόχος όλων των προσπαθειών είναι η αποφυγή αυτής της φάσης, η οποία δεν απομακρύνεται εύκολα ή επιδρά δυσμενώς στην πιστότητα εφαρμογής.

Από τη μέχρι σήμερα χρησιμοποίηση του τιτάνιου το συμπέρασμα που εξάγεται, ως προς την πιστότητα εφαρμογής των χυτών, είναι ότι αυτή βρίσκεται μέσα στα παραδεκτά κλινικά όρια.

Σχετικά με την κάλυψη του τιτανίου με πορσελάνη, χρειάστηκε να κατασκευαστούν ειδικές κεραμικές μάζες με χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής (συντελεστής

Πίνακας 14.16. Είδη τιτανίου που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική, σύνθεση % κ.β.

Νούμερο υλικού	Σίδηρος max	Οξυγόνο ≈	Άζωτο ≈	Άνθρακας max	Υδρογόνο max	Τιτάνιο
3.7025	0,20	0,10	0,05	0,08	0,013	υπόλοιπο
3.7035	0,25	0,20	0,06	0,08	0,013	υπόλοιπο
3.7055	0,30	0,25	0,06	0,10	0,013	υπόλοιπο
3.7065	0,35	0,30	0,07	0,10	0,013	υπόλοιπο



Εικ. 14.10. Ηλεκτροδιακή σειρά των στοιχείων.

θερμικής διαστολής τιτάνιου $10.10^{-6}\cdot{}^{\circ}C^{-1}$), απ' ότι έχουν οι συνηθισμένες κεραμικές μάζες, οι οποίες επιπλέον ψήνονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία, προκειμένου να μην φτάνουν στην κρίσιμη για το τιτάνιο θερμοκρασία των 850°C.

Η χαμηλότερη θερμοκρασία ψησίματος της πορσελάνης, επιτυγχάνεται π.χ. με τη μείωση του ποσοστού του οξειδίου του αργιλίου, ενώ η μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής επιτυγχάνεται με αύξηση της υαλώδους φάσης της πορσελάνης.

Ο μεταλλοκεραμικός δεσμός, σε πειράματα που έγιναν, εμφάνισε μια μέση τιμή αντοχής 24,7 MPa, η οποία σε σύγκριση με την αντοχή κραμάτων ευγενών μετάλλων και κραμάτων μη ευγενών μετάλλων – που κυμάνθηκε μεταξύ 20 και 30 MPa – συνηγορεί υπέρ ενός ικανοποιητικού μεταλλοκεραμικού δεσμού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ADA.: Status report on low-gold-content alloys for fixed prostheses. Jour.American Dent. Ass. 100: 237, **1980**.

ADA.: Dentist's Desk Reference: Materials, Instruments and Equipment. First Edition, **1981**.

Αδάμ Α.: Οδοντιατρικά υλικά. Έκδοσις Γ. Παρισιάνος **1973**.

Αδάμ Α.: Στοιχεία ακίνητου προσθετικής., Τόμος Ι, εκδόσεις Γ. Παρισιάνος **1975**.

American Dent. Ass.: Guide to Dental Materials and Devices, 7th Ed. Chicago **1974**.

American Dent. Ass.: Classification and definition of alloys used for casting Substrates for porcelain veneering. Jour. American Dent. Ass. 103, 755, **1981**.

Asgar K., Morris H., Dootz E., Ochi S., Lorey R.: Properties and Composition of many newly developed Crown and Bridge Alloys. Manuskript **1982** (IADR Tagung).

Craig Robert G.: Restorative dental materials Sixth Edition, C.V. Mosby Company, St. Louis. Torondo, London, **1980**.

Decker Engelbert ZTM: Faktoren die die Passgenauigkeit eines Gussobjektes beeinflus-

sen. Quintessenz der Zahntechnik 8, **1976**.

DNA.: Entwurf für Goldgusslegierungen. Dental Labor 2, **1974**.

Eichner K.: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Bd 1 und 2 Hüthig - Verlag Heidelberg, **1981**.

Frankel W.: Leitfaden der Metallurgie, Dresden und Leipzig, **1922**.

Geist-Jakobi G.P.: Geschichte der Zahnheilkunde, Tübingen **1986**.

Heraeus: Biodent Herador. Gold - Keramik. Heft 2. Eigenschaften und Verarbeitung des keramik - Goldes, Herador. Heraeus Edelmetalle GmbH, Hanau **1970**.

HerberR. und Fink D.: Die aktuelle Produktpalette der dentalen Edelmetall - Legierungen. Zahnärztl. Mitt. 72: 222, **1982**.

Hoffmann - Axthelm W.: Zur Geschichte des Zahnersatzes, Quintessenz **1969**, 131:**1970**, 93. Die Geschichte der Zahnheikunde, Quintessenz Berlin, **1973**.

Johnson W.W.: The history of prosthetic dentistry, J. Prosth. Dent. 9: 841, **1959**.

Καφούσιας Ν.: Πολύτιμα ή μη πολύτιμα κράματα στη μεταλλοκεραμική, Οδοντιατρική, 12 τομ. 1, **1979**.

Καφούσιας Ν.: Οι επιπτώσεις των επανειλημμένων χύσεων κράματος χρυσοπλατίνας πάνω στη σύνθεσή του και τις μηχανικές του ιδιότητες. Διατριβή για διδακτορία. Έκδοση Λίτσα, Αθήνα **1980**.

Καφούσιας Ν.: Ημιπολύτιμα κράματα στην ακίνητη προσθετική. Σύγχ. Οδον. Α τομ., 7, **1981**.

Καφούσιας Ν.: Βιοσυμβατότητα των νέων οδοντιατρικών κραμάτων. Στοματολογία. Τομ., 39: 2, **1981**.

Καφούσιας Ν.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984**.

Καφούσιας Ν.: Η πιστότητα εφαρμογής εγγύς - άπω μασητικών ενθέτων από κράμα μη ευγενών μετάλλων, σε σχέση με την αναλογία ειδικού υγρού πυροχώματος - απεσταγμένου νερού. Ερευνητική μονογραφία, Αθήνα **1988**.

Καφούσιας Ν., Γονίδης Δημ.: Τα αρνητικά αποτελέσματα της κακής επεξεργασίας των ημιπολύτιμων κραμάτων. Συγχ. Οδοντ. Α τομ., 5, **1981**.

Καφούσιας Ν., Σταθόπουλος Απ.: Οδοντιατρικά κράματα στην ακίνητη προσθετική. Σύγχρονος οδοντίατρος, Α τόμ., 1, **1981**.

Knischewski/Rau.: Werkstoffkunde: Metalle, Elfte Auflage. Verlag Neuer Merkur GmbH., **1981**.

Lauterbach H.: Silber, in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, München - Berlin 3 Aufl., 15: 634, **1957**.

Loebich O.: Moderne zahntechnische Werkstoffe, Dtsch. zahnärztl. Z. 4: 849, **1949**.

Marx H.: Dental - Legierungen zur Goldeinsparung. Dtsch. Zahnärztekal. 41: 126 **1982**.

Marx H.: Untersuchungen über die Wiederverwendbarkeit dentaler Gold-Platin- Legierungen. Dtsch. zahnärztl. Z. 28: 916-925, **1973**.

Marxkors R.: Werkstoffe in der zahnärztichen Praxis: J.A. Barth, Frankfurt/M, **1972**.

Μήτσης Φ.Ι. Εισαγωγή στην οδοντιατρική και ιστορία της οδοντιατρικής. Αθήναι, **1976**.

Moffa I.P.: Biological Effect of Nickel-containing Dental Alloys. Jour. Am. Dent. Ass. 104: 501, **1982**.

Μπαλτζάκη Γ.: Η επίδραση της θερμοκρασίας χύτευσης και του τρόπου απόψυξης στις μηχανικές ιδιότητες και την αντοχή στη διάβρωση κράματος Ni-Cr για μεταλλοκεραμική. Διδακτορική διατριβή, Αθήνα **1987**.

Νικέλης Ι., Μπαλτζάκη Γ., Καφούσιας Ν.: Η αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού. Σύγχ. Οδοντ. 6:231-239, **1986**.

Pässler K., Bestelmeyer F., Ohnmacht P., Sernetz F.: Einflüsse auf die Qualität und Eigenschaften von dentalen Titangüssen. Dental Labor, 6: 809, **1991**.

Peyton, A.: Restorative Dental Materials, 3rd Ed. C.V. Mosby Comp. Saint Louis, **1968**.

Posener G.: Lexikon der ägyptischen Kultur, Droemersche Verlagsanstalt München, Sonderausgabe R. Löwit, Wiesbaden **1960**, 160 (Stichwort Medizin).

Ράπτης Κ., Σταθόπουλος Α., Αδάμ Α.: Καινούργια κράματα στην ακίνητη προσθετική. Ελληνικά Στοματολογικά Χρονικά, τόμος 24, τεύχος 3 - 4, **1980**.

Rath G.: Aus der Geschichte des Zahnersatzes, Dent. Lab. 7, Beilage, 11: 43, **1959**.

Renner H., Adamson R.H.: Gold, in Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, Munchen Berlin 3 Aufl, 15: 634, **1957** .

Roydhouse R.H.: Materials in Dentistry, Year book medical publishers Inc., Chicago, **1962**.

Sauer G.: Vergleichede Untersuchungen von sechs Dental - Legierungen unter Bericksichtigung von zwei Giessmethoden. Manuskript **1982**.

Schatz J.: Die Edelmetalle, in Winnacker, K., und Küchler, L., Chemische Technologie, München 5: 485, **1961**.

Schulz H.H., Leichlingen.: Zür Geschichte der Prothetik. Das dental Labor 2, **1978.**

Skinner E.W. and Phillips W.R.: Science of Dental Materials. Seventh Edition. W.B. Saunders company. Philladelphia. London. Toronto, **1969.**

Sperner F.: Toxikologie von Nicht-edelmetall-Dental-legierungen, Dental-Labor, **1976**.

Sperner F.: Edelmetall-Dentallegierungen! Edel metallfreie Dentallegierungen? Dental-labor, 29: 1861, **1981**.

Σταθόπουλος Α.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Σταθόπουλος Α., Καφούσιας Ν.: Μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων. Συγχ. Οδοντ. Α τομ. 6, **1981**.

Sudhoff K.: Geschichte der Zahnheilkunde, Leipzig **1926**.

Σωτηροπούλου Η.: Βιοσυμβατότητα οδοντιατρικών κραμάτων για την Ακίνητη Προσθετική. Διδακτορική διατριβή, Αθήνα **1992.**

Vita - Degudent - Technik.: Heft 2. Die Verarbeitung der Degudent - Legierungen Degussa Metallabtl. Frankfurt.

Wagner E.: Über Zweckmässige Werkstoffe für Brückenarbeiten. Dtsch. zahnärztl 2, 20: 173 **1965**.

Wagner E.: Korrosion an Dentallegierungen. In Eichner, K.: Zahnärztl. Werkstoffe und ihre Verarbeit-Bd. 2 Hüthig - Verlag, Heidelberg, **1981**.

Wagner E.: Edelmetalle. In Eichner K.: Zahnärztl. Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Bd. 1. Hüthig Verlag, Heidelberg, **1981**.

Weikart P.: Werkstoffkunde für Zahnärzte, Manser, München, **1966**.

Wise E.M.: Gold, recovery, properties, applications, V. Nostrand, New York, **1964**.

Woodforde J.: Die merkwürdige Geschichte der falschen Zähne, Moos, München, **1968**.

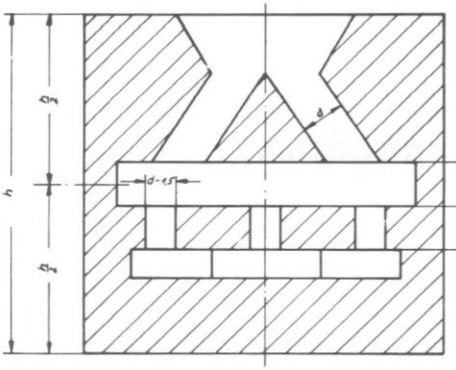
15. Χύτευση οδοντιατρικών κραμάτων

Η κατασκευή των χυτών οδοντιατρικών προσθέσεων προϋποθέτει το λειώσιμο του κράματος και την πλήρωση, με το λειωμένο κράμα, του κενού που παραμένει στο πυρόχωμα, μετά την εξαέρωση του κέρινου ή ακρυλικού ομοιώματος, που έχει εγκιβωτιστεί μέσα σ' αυτό.
Τα ευγενή οδοντιατρικά κράματα καταλαμβάνουν σε ρευστή κατάσταση περίπου 5% περισσότερο χώρο, απ' ότι σε στερεή κατάσταση. Η συρρίκνωση αυτή, από την υγρή στη στερεή κατάσταση, οδηγεί στη δημιουργία κενών χώρων (πόρων) μέσα στη μάζα του χυτού, αν δεν ληφθεί πρόνοια ώστε το κενό που δημιουργείται να συμπληρωθεί με ρευστό μέταλλο. Η πρόνοια αυτή συνίσταται στη δημιουργία κάποιας «αποθήκης» ρευστού μετάλλου, από την οποία το τμήμα εκείνο του χυτού που αποτελεί την προσθετική εργασία να προσροφά, κατά την πήξη του, ρευστό μέταλλο, ώστε να συμπληρώνει τους κενούς χώρους, οι οποίοι μετατοπίζονται έτσι στην «αποθήκη» του μετάλλου, που πήζει πιο αργά (Εικ. 15.1.). Σαν «αποθήκη» μετάλλου μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οι αγωγοί χύτευσης, αρκεί να έχουν κατάλληλο πάχος και διάταξη (Εικ. 15.2.).
Στην εικόνα 15.3. φαίνεται η δομή μιας μασητικής επιφάνειας, που χυτεύτηκε με χρυσόκραμα 20 καρατιών, χωρίς «αποθήκη» μετάλλου. Σ' όλη την έκταση της επιφάνειας υπάρχουν πολυάριθμοι κενοί χώροι.



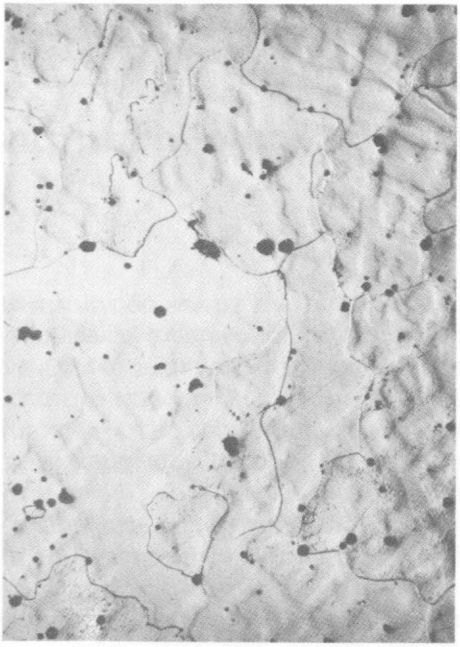
Εικ. 15.1. Η αρχή λειτουργίας της «αποθήκης» μετάλλου. (Eichner).

Ένας άλλος λόγος δημιουργίας φυσαλίδων ή πόρων στο χυτό, είναι η προσρόφηση αερίων από το ρευστό κράμα (Εικ. 15.4.). Αυτός ο κίνδυνος αποφεύγεται, όταν το λειώσιμο γίνεται μέσα σε χοάνες από γραφίτη. Ένα ακόμα πλεονέκτημα της χοάνης από γραφίτη είναι η αναγωγική ατμόσφαιρα που δημιουργεί και η οποία εμποδίζει τη δημιουργία οξειδίων, που οφείλονται στα μη ευγενή συστατικά του κράματος. Αντίθετα, όταν το λειώσιμο γίνεται με κατ' ευθείαν επαφή της φλόγας με το κράμα, ευνοείται η δημιουργία οξειδίων.
Η γραμμική συστολή στα ευγενή οδοντιατρικά κράματα για χυτές αποκαταστάσεις, ανέρχεται σε 1,5 - 1,7%. Για να αντιρροπήσουμε αυτή τη συστολή, χρησιμοποιούμε πυροχώματα που διαστέλλονται τόσο κατά την πήξη, όσο και κατά τη θέρ-

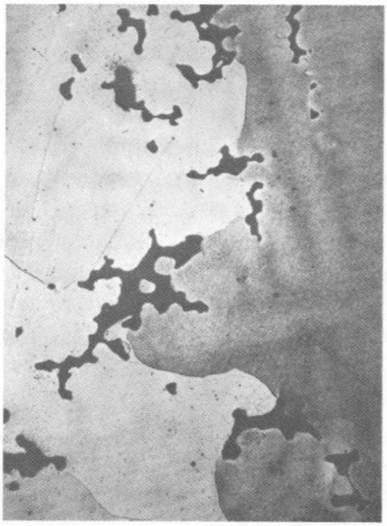


d = Διάμετρος του αγωγού σε mm
Για κράματα μεταλλοκεραμικής d = 4,5 - 5 mm
Για χρυσοκράματα χυτών εργασιών d ≥ 3,5 mm
h = Ύψος δακτυλίου

Εικ. 15.2. Πάχος και διάταξη που πρέπει να έχουν οι αγωγοί χύτευσης, προκειμένου να χρησιμεύσουν και σαν «αποθήκες» μετάλλου.(Eichner).



Εικ. 15.4. Πόροι σ' ένα χυτό από χρυσόκραμα 20 καρατιών, οφειλόμενοι στην προσρόφηση αερίων (200 x). (Eichner).



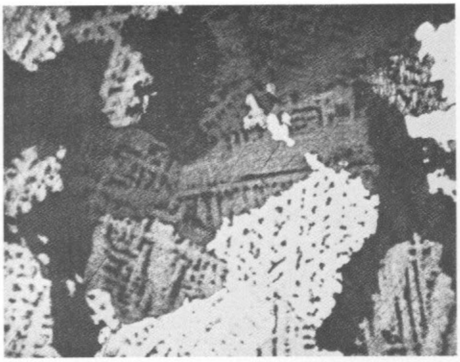
Εικ. 15.3. Κενοί χώροι σ' ένα χυτό από χρυσόκραμα 20 καρατιών(20 x). (Eichner).

μανσή τους. Το σύνολο της διαστολής πήξης και της θερμικής διαστολής αυτών των πυροχωμάτων, αντιρροπεί τη συστολή του κράματος.

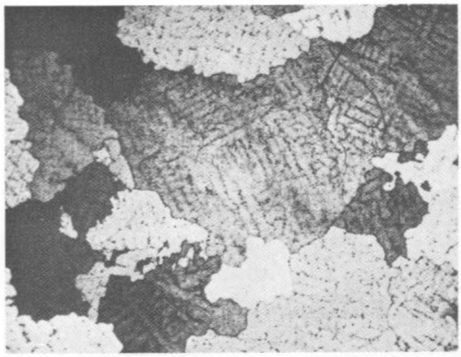
Η συρρίκνωση ενός χυτού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σχήμα του και από τις τάσεις που είναι δυνατόν να δημιουργηθούν, κατά την ανομοιόμορφη ψύξη του.

Για το λόγο αυτό, είναι συχνά δύσκολο να πετύχουμε ένα χυτό που να έχει απόλυτη εφαρμογή. Οι πολυάριθμες έρευνες που έγιναν και γίνονται, γύρω από την αλλαγή των διαστάσεων των πυροχωμάτων και την επίδρασή τους στην πιστότητα εφαρμογής του χυτού, δεν παρουσιάζουν πάντοτε ενιαία εικόνα. Τα αποτελέσματα αυτών των

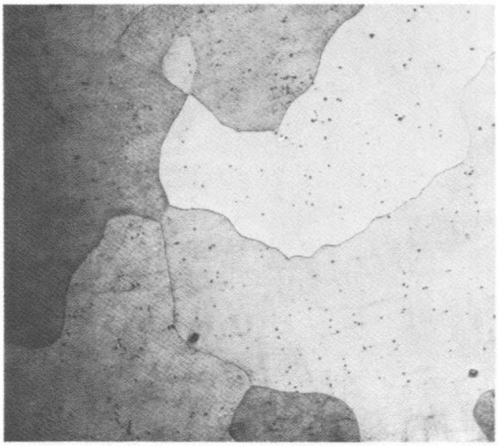
ερευνών, μπορούν να μεταφερθούν στην πράξη μόνον κατά προσέγγιση, επειδή η γεωμετρία των οδοντιατρικών προσθετικών αποκαταστάσεων είναι συνήθως πολύπλοκη και έτσι είναι φυσικό να μην αναμένεται ενιαία συμπεριφορά του χυτού κατά την πήξη και την ψύξη.
Ένας ακόμα λόγος είναι, ότι η πήξη του πυροχώματος εξαρτάται από ένα μεγάλο αριθμό παραγόντων, που επιδρούν στη διαστολή του. Γι' αυτό το λόγο, είναι απαραίτητη η πιστή τήρηση των οδηγιών χρήσης του πυροχώματος. Οπωσδήποτε όμως, έχει αποδειχτεί πως υπάρχει μια σαφής μεν, αλλά όχι ιδιαίτερα αυστηρή σχέση μεταξύ της συνολικής διαστολής του πυροχώματος και της πιστότητας εφαρμογής του χυτού.
Για όλες τις οδοντιατρικές εργασίες που γίνονται με χύτευση, η δομή του χυτού πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο λεπτόκοκκη. Τα χοντρόκοκκα χυτά εμφανίζουν γενικά μειωμένη αντοχή. Στις προσθετικές αποκαταστάσεις απαιτείται λεπτόκοκκη δομή και για έναν άλλο λόγο: Στα χοντρόκοκκα χυτά οι μεμονωμένοι κρυσταλλίτες είναι δομημένοι δεντριτικά και το κράμα είναι ευάλωτο στη διάβρωση από τα στοματικά υγρά.
Σε λεπτόκοκκη δομή δε δημιουργούνται κρύσταλλοι κατά στρώματα επειδή η διάχυση, η οποία οδηγεί σε ισορροπία μέσα στο δικτυωτό, έχει το χρόνο να επιτευχθεί χάρη στο σύντομο δρόμο που πρέπει να διανύσουν τα άτομα.
Στα οδοντοτεχνικά χυτά από κλασικά χρυσοκράματα 18 μέχρι 22 καρατιών, παρατηρείται συνήθως μια χοντρόκοκκη δεντριτική μορφή (Εικ. 15.5.). Μετά από θερμική κατεργασία επιτυγχάνεται μια ομοιογενοποίηση αυτών των κραμάτων, όπως δείχνουν οι εικόνες 15.6. και 15.7. Με την προσθήκη στο κράμα μετάλλων της οικογένειας της πλατίνας, η δομή των χρυσοκραμάτων γίνεται λεπτόκοκκη, όπως φαίνεται στην εικόνα 15.8.
Την ποιότητα της δομής επηρεάζουν, εκτός από τη σύνθεση του κράματος, οι συνθήκες χύτευσης, δηλαδή η θερμοκρασία της ρευστής μάζας και του πυροχώματος. Σ' αυτό το στάδιο αλληλοεπικαλύπτονται δύο φαινόμενα:



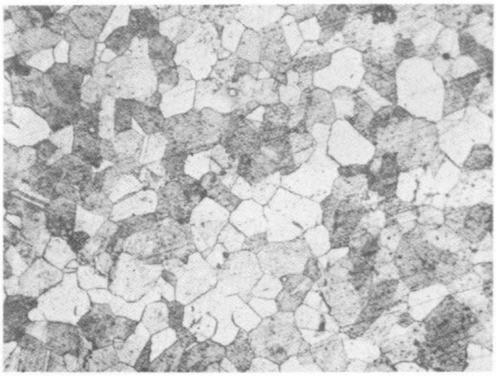
Εικ. 15.5. Δομή ενός χυτού χρυσοκράματος 20 καρατιών (100 x). (Eichner).



Εικ. 15.6. Δομή ενός χυτού χρυσοκράματος 20 καρατιών, μετά από 15 λεπτά πυράκτωσης στους 800°C. Η δομή δεν έχει ακόμα ομοιογενοποιηθεί (100 x). (Eichner).



Εικ. 15.7. Δομή ενός χυτού χρυσοκράματος 20 καρατιών, μετά από 30 λεπτά πυράκτωση στους 800°C. Σχεδόν ομοιογενής δομή (100 x). (Eichner).



Εικ. 15.8. Λέπτυνση των κόκκων με προσθήκη μετάλλων της οικογένειας της πλατίνας. Δομή χυτού του κράματος Degulor B (80 x). (Eichner).

1. Η δημιουργία πυρήνων, η οποία εξαρτάται από τον αριθμό των «φύτρων» κρυστάλλωσης, που δημιουργούνται σε ένα ορισμένο χρονικό διάστημα και για έναν ορισμένο όγκο.

2. Η αύξηση των πυρήνων των κρυστάλλων. Η κρυστάλλωση ενός κράματος αρχίζει από τα «φύτρα» (Εικ. 15.9.), δηλαδή από το σχηματισμό δεντροειδών μορφωμάτων, τα οποία καλούνται «δεντρίτες». Τα μορφώματα αυτά είναι σωροί ατόμων, των οποίων ο προσανατολισμός μοιάζει κατά προσέγγιση με τον προσανατολισμό των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο.

Ο αριθμός των «φύτρων» ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σαν «φύτρα» κρυστάλλωσης δρούν και τα τοιχώματα του πυροχώματος. Σε λεία π.χ. τοιχώματα, όταν η μήτρα είναι από μέταλλο, ο αριθμός των «φύτρων» που δημιουργούνται είναι μικρός. Σε αδρά τοιχώματα, όπως είναι τα τοιχώματα του πυροχώματος, ο αριθμός των «φύτρων» είναι σημαντικά μεγαλύτερος. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των «φύτρων», τόσο πιο λεπτόκοκκη γίνεται η δομή του χυτού.

Το μέγεθος των κόκκων ενός χυτού εξαρτάται από τη σύνθεση του κράματος και από τη διαδικασία χύτευσης και ψύξης. Ο κόκκος είναι τόσο μικρότερος, όσο πιο γρήγορα πήζει το κράμα. Η πήξη του κράματος επιτελείται τόσο πιο γρήγορα όσο:



Εικ. 15.9. Κρυστάλλωση των μετάλλων. 1) Λειωμένο μέταλλο. 2) Σχηματισμός δεντριτών. 3) Σχηματισμός κόκκων. (Eichner).

1. Μικρότερη είναι η ποσότητα του ρευστού μετάλλου ή κράματος.

2. Μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια του χυτού (Με τον όρο ειδική επιφάνεια, εννοούμε τη σχέση μεταξύ επιφάνειας και μάζας, δηλαδή (m^2/g)*.

3. Χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

4. Πιο γρήγορα απάγεται η θερμοκρασία από το ρευστό μέταλλο ή κράμα.

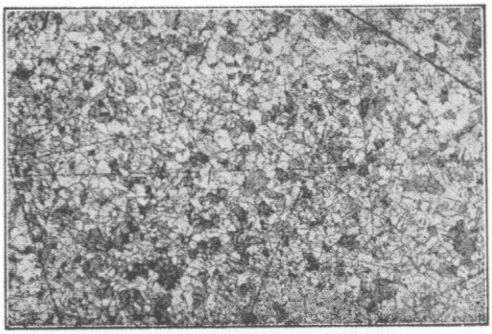
5. Λιγότερο υπερθερμαίνεται το ρευστό μέταλλο.

Η ψύξη του χυτού επηρεάζεται επίσης από την προθέρμανση του πυροχώματος. Από τη μια μεριά, η προθέρμανση του πυροχώματος πρέπει να είναι χαμηλή, ώστε να εξασφαλίζει ταχεία ψύξη. Από την άλλη μεριά όμως, η μήτρα του πυροχώματος δεν επιτρέπεται να είναι τελείως ψυχρή, γιατί τότε: (α) το ρευστό μέταλλο δεν προλαβαίνει να γεμίσει τελείως τους κενούς χώρους του πυροχώματος, (β) δημιουργούνται, στα παχύτερα σημεία του χυτού, κενοί χώροι, που οφείλονται στη συρρίκνωση του μετάλλου και (γ) το πυρόχωμα δεν αποκτά την απαιτούμενη θερμική διαστολή για την αντιρρόπηση της συρρίκνωσης του μετάλλου.

Η ταχύτητα ψύξης του χυτού, στην οδοντοτεχνική, εξαρτάται επίσης από το πάχος του πυροχώματος που περιβάλλει το ομοίωμα. Όσο παχύτερο είναι το περίβλημα, τόσο αργότερα ψύχεται το χυτό. Προσθήκη αμίαντου, στο δακτύλιο του πυροχώματος, καθυστερεί την ψύξη.

Πολύ σημαντικό ρόλο στο μέγεθος των κόκκων, παίζει η θερμοκρασία του λειωμένου κράματος.

Όσο περισσότερο έχει θερμανθεί το κράμα, τόσο μεγαλύτερος γίνεται ο κόκκος. Γι' αυτό, μόλις το λειωμένο κράμα φτάσει στη θερμοκρασία «Liquidus» δεν πρέπει να θερμανθεί παρά μόνο για ελάχιστο χρονικό διάστημα ακόμα, πριν από τη φυγοκέντριση. Σ' αυτό το σημείο, οι οδηγίες του κατασκευαστή είναι καθοριστικές (Εικ. 15.10., 15.11., 15.12.).

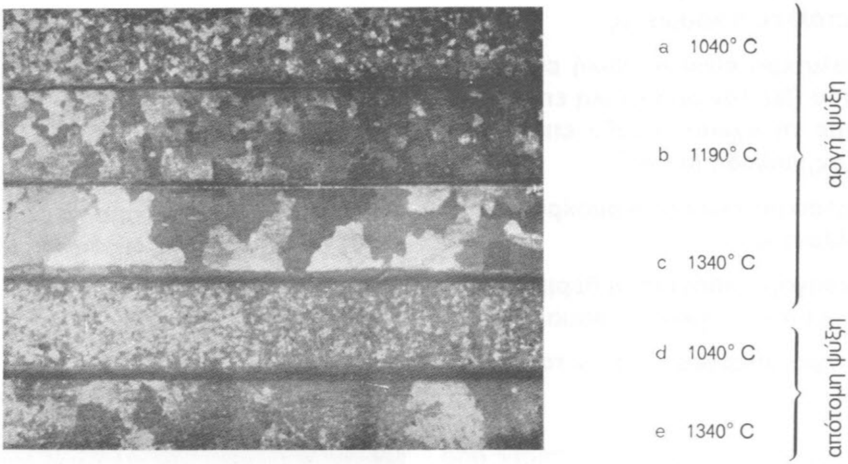


Εικ. 15.10. Δομή χυτού ενός οδοντιατρικού κράματος. Θερμοκρασία τήξης: 920°C (100 x) (Degussa).

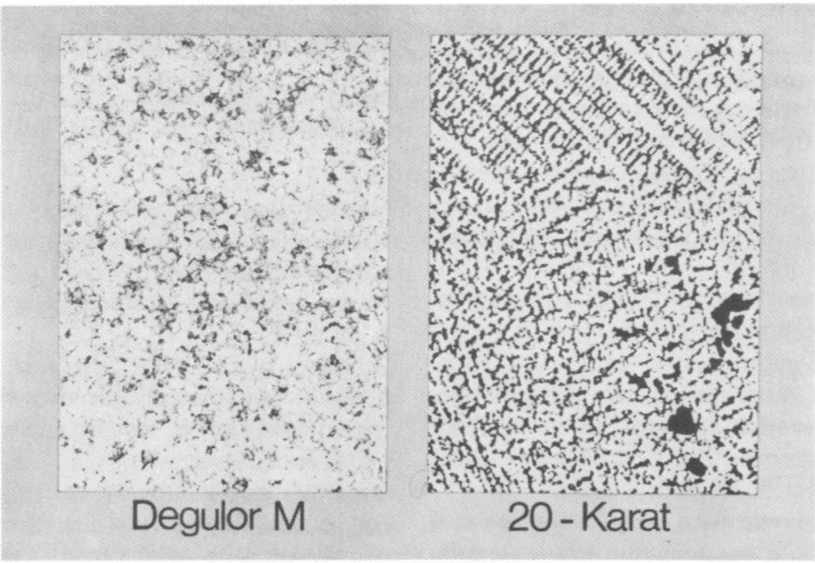
Μεταξύ των κλασσικών χρυσοκραμάτων και των σημερινών κραμάτων χρυσού - πλατίνας υπάρχει σημαντική διαφορά, σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στη δομή τους.

Η εικόνα 15.13. δείχνει την εξάρτηση του αριθμού των κρυστάλλων ανά mm^2, από την υπερθέρμανση, δηλαδή την υπέρβαση της θερμοκρασίας τήξης του κράματος. Με παράταση της θέρμανσης της ρευστής μάζας, ο αριθμός των κόκκων μειώνεται σε όλα τα κράματα. Αυτό, όμως, συμβαίνει σε

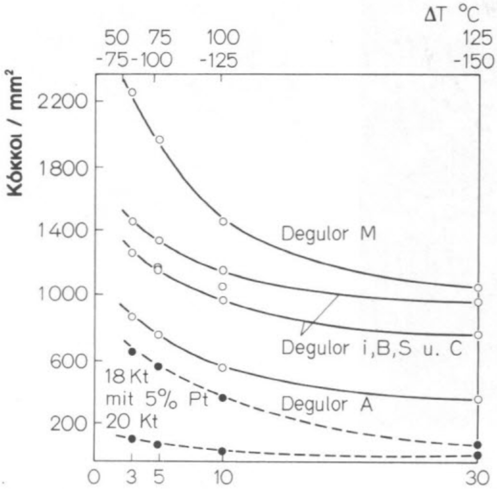
* Από την επιφάνεια εξαρτάται η αποβολή θερμότητας, ενώ από τη μάζα η αποταμίευση θερμότητας. Όσο μεγαλύτερη η επιφάνεια στην ίδια μάζα, τόσο πιο γρήγορα επιτελείται η ψύξη.



Εικ. 15.11. Πέντε χυτά από το ίδιο κράμα της εικ. 15.10., που έχουν υποστεί διαφορετική κατεργασία. Αναγράφονται οι θερμοκρασίες αμέσως πριν τη χύτευση. Η απότομη ψύξη έχει πολύ μικρότερη επίδραση στο μέγεθος των κόκκων, απ' ότι η θερμοκρασία χύτευσης του ρευστού κράματος. (Eichner).



Εικ. 15.12. Επίδραση της σύστασης ενός κράματος στη δομή του. Και τα δύο κράματα ψύχθηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες (40 x). (Degussa).



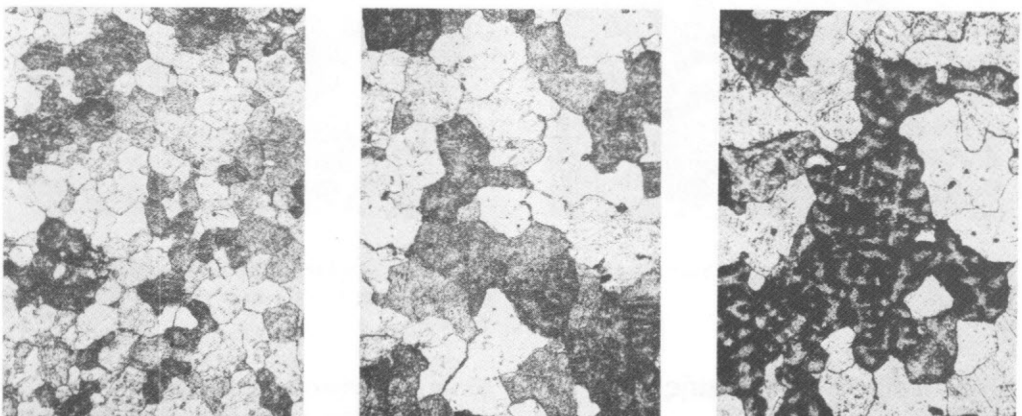
Διάρκεια υπερθέρμανσης (s)
Προθέρμανση του δακτυλίου: 30 min, 750°C

Εικ. 15.13. Επίδραση της υπερθέρμανσης στον αριθμό των κόκκων οδοντιατρικών κραμάτων. ΔT = διαφορά μεταξύ θερμοκρασίας ρευστού μετάλλου και «Liquidus» (Eichner).

μεγαλύτερο βαθμό στα κλασσικά χρυσοκράματα, παρά στα σύγχρονα.

Όταν ο αριθμός των κόκκων είναι 100/mm^2 ή και μικρότερος, τότε η δομή είναι έντονα δεντριτική. Αντίθετα, σε χυτά με αριθμό κόκκων 500/mm^2 και πάνω, δεν εμφανίζεται ποτέ ανομοιογενής δομή (Εικ. 15.14., 15.15.).

Τα σκληρά κράματα αργύρου - παλλαδίου, με ελάχιστη περιεκτικότητα σε χρυσό, εμφανίζουν συνήθως κατά την ψύξη δεντριτική δομή. Η εικόνα 15.16. δείχνει τη δομή του κράματος Palliag M., μετά από τη χύτευσή του. Επειδή η δομή του είδους αυτού μπορεί να υποστεί διάβρωση, κάτω από δυσμενείς στοματικές συνθήκες, συνιστάται ομοιογενοποίηση του χυτού με θέρμανση στους 900°C επί μια ώρα. Το αποτέλεσμα φαίνεται στην εικόνα 15.17.

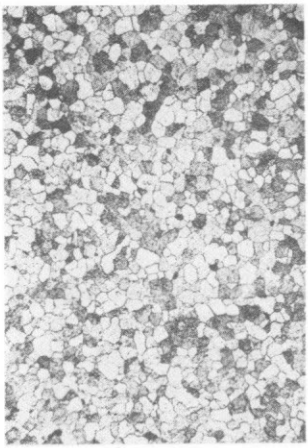


α) 3 δευτερόλεπτα υπερθέρμανση

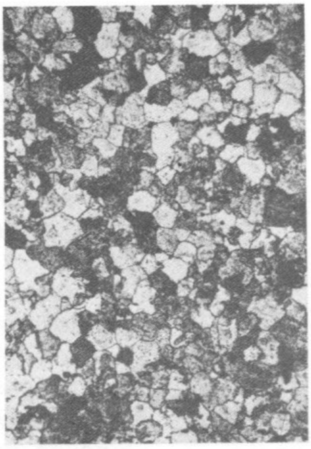
β) 10 δευτερόλεπτα υπερθέρμανση

γ) 30 δευτερόλεπτα υπερθέρμανση

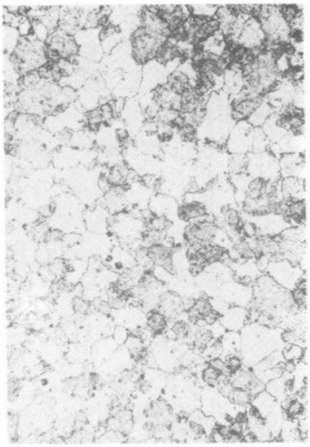
Εικ. 15.14. Επίδραση διάρκειας υπερθέρμανσης πάνω στο μέγεθος των κόκκων χυτών προσθέσεων από κράμα 50/700/6 (100 x).



α) 3 δευτερόλεπτα υπερθέρμανση

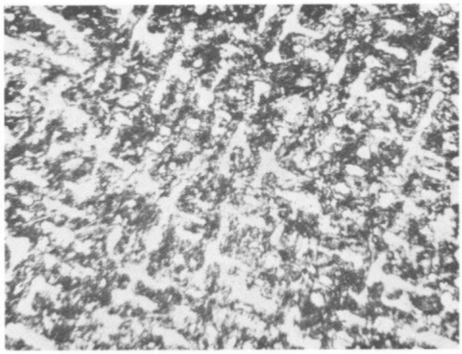


β) 10 δευτερόλεπτα υπερθέρμανση

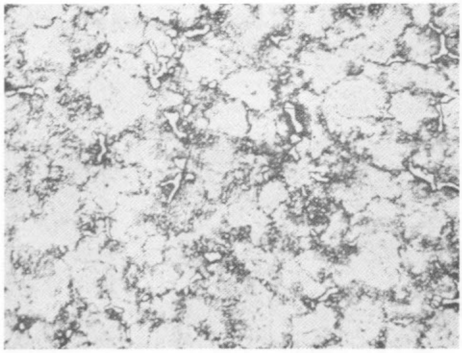


γ) 30 δευτερόλεπτα υπερθέρμανση

Εικ. 15.15. Επίδραση διάρκειας υπερθέρμανσης πάνω στο μέγεθος των κόκκων χυτών προσθέσεων από κράμα Degulor M (100 x).



Εικ. 15.16. Δομή χυτού από κράμα Palliag M (250 x) (Eichner).



Εικ. 15.17. Δομή χυτού από κράμα Palliag M μετά από ομοιογενοποίηση επί 1 ώρα στους 900°C (250 x). (Eichner).

15.1. Καθαρότητα δομής

Τα πιο συνηθισμένα ξένα σώματα που μπορούν να εγκλειστούν στα οδοντιατρικά κράματα ευγενών μετάλλων, είναι τα οξείδια και τα σουλφίδια. Αν τα ξένα αυτά σώματα διεισδύσουν από την επιφάνεια του χυτού ανάμεσα στους κρυστάλλους, επέρχεται σημαντική διαφοροποίηση στις μηχανικές ιδιότητες του χυτού. Η πρόσθεση γίνεται, τότε, άλλοτε περισσότερο και άλλοτε λιγότερο ψαθυρή και εύθραυστη.

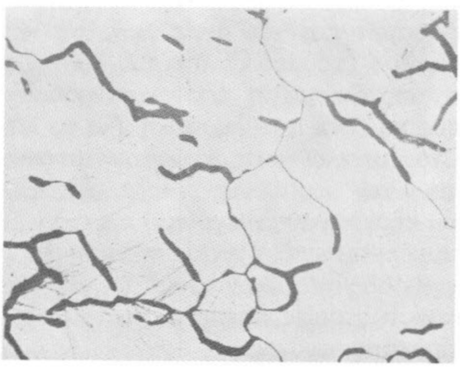
Τα χρυσοκράματα είναι αδύνατον να υποστούν επί πλέον κατεργασία, αν «μολυνθούν» με μόλυβδο, έστω και σε ποσότητα τόσο μικρή, όσο το 0.06%. Ο μόλυβδος

δημιουργεί μαζί με το χρυσό, μια ψαθυρή μεσομεταλλική ένωση Au_2Pb, με χαμηλό σημείο τήξης, η οποία κατακρημνίζεται κατά μήκος των ορίων των κόκκων. Η εικόνα 15.18. δείχνει τη δομή ενός φύλλου χρυσού 18 καρατιών, που κατά την κατεργασία του «μολύνθηκε» με ίχνη μολύβδου.

Οι προσμίξεις από μόλυβδο απομακρύνονται, εάν το κράμα μετά την επεξεργασία του, καθαριστεί με βούτηγμα σε ζεστό νιτρικό οξύ 20%, χωρίς προηγουμένως να πυρακτωθεί. Στο νιτρικό οξύ τα ίχνη του μόλυβδου διαλύονται, χωρίς να προσβληθεί το χρυσόκραμα.

Τα κράματα αργύρου - παλλαδίου δεν πρέπει να καθαρίζονται σε νιτρικό οξύ, γιατί προσβάλλονται απ' αυτό. Για την απομάκρυνση των προσμίξεων, στα κράματα αυτά, χρησιμοποιείται ένα διάλυμα 100 cc οξεικού οξέος 20% με 20 cc υπεροξείδιου του υδρογόνου 30%. Το διάλυμα πρέπει να θερμαίνεται στους 60°C περίπου και να παρασκευάζεται μόλις πριν από τη χρήση του.

Μέτρα που πρέπει να παίρνονται για την αποφυγή εκτεταμένης οξείδωσης στα οδοντιατρικά κράματα ευγενών μετάλλων είναι:



Εικ. 15.18. Δομή ενός φύλλου χρυσού 18 καρατιών που «μολύνθηκε» με μόλυβδο (250 x). (Eichner).

1. Η αποφυγή της υπερθέρμανσης του ρευστού μετάλλου, γιατί τα μη ευγενή συστατικά του κράματος οξειδώνονται περισσότερο με την υψηλότερη θερμοκρασία.

2. Η γρήγορη χύτευση. Το λειωμένο κράμα δεν επιτρέπεται να «ταλαιπωρείται» με την παράταση της θέρμανσης.

3. Η επικάλυψη του κράματος με αναγωγικά μέσα (αρτύματα κράσης), τα οποία εμποδίζουν την είσοδο του αέρα και διαλύουν τα οξείδια.

4. Το λειώσιμο του κράματος να μην γίνεται με ανοιχτή φλόγα, που έρχεται σε άμεση επαφή μ' αυτό, αλλά με ηλεκτρικές συσκευές και μέσα σε χοάνες από γραφίτη. Παρουσία θερμότητας, ο άνθρακας αντιδρά με το οξυγόνο του αέρα προς μονοξείδιο του άνθρακα, που ανάγει τα δημιουργούμενα οξείδια. Μαζί με το μονοξείδιο του άνθρακα δημιουργείται και διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο είναι βαρύτερο από τον αέρα και δρα σαν προστατευτικό επίστρωμα, διαχωρίζοντας, στο βάθος της χοάνης, το κράμα από τον αέρα. Αν το λειώσιμο γίνεται με ανοιχτή φλόγα, σε άμεση επαφή με το κράμα, πρέπει να χρησιμοποιείται το αναγωγικό τμήμα της φλόγας.

Η δημιουργία σουλφιδίων είναι ιδιαίτερα έντονη σε κράματα που περιέχουν μεγάλη ποσότητα αργύρου, παλλαδίου ή χαλκού. Κατά τη διάσπαση πυροχωμάτων που περιέχουν γύψο, το απαραίτητο για τη δημιουργία των σουλφιδίων θείο ελευθερώνεται, όταν τα πυροχώματα αυτά θερμανθούν πάνω από τους 700°C.

Μέτρα που πρέπει να παίρνονται για την αποφυγή δημιουργίας σουλφιδίων είναι τα ακόλουθα:

1. Το κερί να απομακρύνεται τελείως από τη μήτρα του πυροχώματος. Αυτό γίνεται καλύτερα, όταν το πυρόχωμα είναι υγρό. Η υγρασία, όταν εξατμίζεται, παρασύρει το λειωμένο κερί, που έτσι δε συγκρατείται

στους πόρους του πυροχώματος. Αντίθετα, το στεγνό πυρόχωμα δρα σαν σφουγγάρι, απορροφώντας το υγροποιημένο κερί μέσα στους πόρους του (το στεγνό πυρόχωμα πρέπει να βουτιέται στο νερό πριν από την προθέρμανσή του). Επίσης, οι αγωγοί χύτευσης από ακρυλικό λειώνουν αργότερα από το κερί και εμποδίζουν τη ροή του.

2. Η προθέρμανση του πυροχώματος, να μην γίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη απ' αυτή που συνιστά ο κατασκευαστής, ούτε να παρατείνεται περισσότερο απ' όσο καθορίζουν οι οδηγίες, γιατί σε πυροχώματα που περιέχουν γύψο σαν συνδετική ουσία, υπάρχει κίνδυνος να διασπαστεί η γύψος.

3. Το λειώσιμο να γίνεται με ηλεκτρικές συσκευές, γιατί η ανοιχτή φλόγα (προπάνιο, οξυγόνο, ασετυλίνη) ευνοεί τη διάσπαση της γύψου.

4. Να χρησιμοποιείται, για τα κράματα αργύρου - παλλαδίου, πυρόχωμα που δεν περιέχει γραφίτη. Η επίδραση των πυροχωμάτων αυτών στη δημιουργία σουλφιδίων αμφισβητείται από ορισμένους.

5. Να αποφεύγεται η υπερθέρμανση του κράματος.

Επειδή η σύνθεση του κράματος δεν πρέπει να αλλοιώνεται, η επαναχρησιμοποίηση κράματος δεν επιτρέπεται χωρίς την προσθήκη τουλάχιστον 50% καινούργιου. Σε πειράματα που έγιναν, από το Εργαστήριο της Ακίνητης Προσθετικής του Πανεπιστημίου της Αθήνας, για τον έλεγχο των μηχανικών ιδιοτήτων των κραμάτων χρυσοπλατίνας, διαπιστώθηκε ότι μετά από επανειλημμένες χυτεύσεις, χωρίς προσθήκη νέας ποσότητας κράματος,σημειώθηκε μείωση του ορίου διαρροής, μείωση της σκληρότητας και αύξηση της εκατοστιαίας μήκυνσης. Τα στοιχεία που χάθηκαν σε μεγαλύτερη αναλογία, κατά τις επανειλημμένες χυτεύσεις, ήταν ο χαλκός και ο ψευδάργυρος.

Σε ανάλογα πειράματα του H. Marx, κατά τα οποία για τη χύτευση χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά επαναχρησιμοποιημένο κράμα (αγωγοί χύτευσης, κώνοι περισσεύματος), διαπιστώθηκε μείωση της σκληρότητας του κράματος, που γινόταν μεγαλύτερη μετά από κάθε χύτευση. Η μείωση της σκληρότητας ήταν ακόμα πιο μεγάλη, όταν το κράμα έλειωνε σε ανοιχτή φλόγα. Μετά τη δέκατη χύτευση, η σκληρότητα μειώθηκε κατά 22%. Το ποσοστό αυτό μείωσης υπήρξε μικρότερο, όταν το λειώσιμο του κράματος έγινε με τη βοήθεια ηλεκτρικής συσκευής. Στα κλασικά τριμερή χρυσοκράματα (Au-Ag-Cu), οι μηχανικές ιδιότητες καθορίζονται κυρίως από το χαλκό και γι' αυτό η απώλεια χαλκού επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις μηχανικές ιδιότητες του κράματος. Στα σύγχρονα κράματα ευγενών μετάλλων, οι μηχανικές ιδιότητες επηρεάζονται από περισσότερα συστατικά. Τα συστατικά αυτά βρίσκονται μεταξύ τους σε προκαθορισμένη αναλογία, η διαταραχή της οποίας προκαλεί αλλοίωση στη συμπεριφορά των κραμάτων.

Μερικά κράματα περιέχουν ψευδάργυρο σαν βασικό συστατικό. Στα κράματα αυτά, επειδή ο ψευδάργυρος εξαερώνεται σε μεγάλο βαθμό στη θερμοκρασία τήξης των κραμάτων ευγενών μετάλλων, σε κάθε λειώσιμο έχουμε απώλεια ψευδάργυρου, με αποτέλεσμα η επαναχρησιμοποίησή τους να είναι προβληματική. Για το λόγο αυτό, μερικοί κατασκευαστές αντικαθιστούν τον ψευδάργυρο με άλλα μέταλλα που εξαερώνονται λιγότερο π.χ. το ίνδιο.

Συμπερασματικά, η χρησιμοποίηση των ευγενών οδοντιατρικών κραμάτων για χυτές αποκαταστάσεις, πρέπει να γίνεται με τους παρακάτω κανόνες:

1. Τα κράματα που χρησιμοποιούνται να είναι τυποποιημένα και το κράμα μιας φίρμας να μην αναμιγνύεται με κράμα μιας

άλλης. Αν παραβλέψουμε τον κανόνα αυτό, δεν έχουμε πια να κάνουμε με συγκεκριμένο κράμα που διαθέτει καθορισμένες ιδιότητες, αλλά με ένα κράμα τυχαίας σύστασης.

2. Για το λειώσιμο να χρησιμοποιούνται ηλεκτρικές συσκευές, οι οποίες επηρεάζουν λιγότερο τις ιδιότητες του κράματος.

3. Για κάθε χύτευση να χρησιμοποιείται καινούργιο κράμα ή τουλάχιστον να προστίθεται στο παλιό και ποσότητα νέου κράματος. Στο σημείο αυτό, ίσως θα πρέπει να είμαστε επιφυλακτικοί απέναντι στις υποδείξεις ορισμένων κατασκευαστών, οι οποίοι για λόγους διαφήμησης συνιστούν την επαναχρησιμοποίηση του κράματος χωρίς προσθήκη νέου. Για τα ευγενή χρυσοκράματα, η προσθήκη τουλάχιστον 50% νέου κράματος περιορίζει στο ελάχιστο τις αλλαγές των ιδιοτήτων του κράματος.

4. Το περίσσευμα του κράματος, μετά από κάθε χύτευση, να καθαρίζεται τελείως από οξείδια, σουλφίδια και υπολείμματα πυροχώματος πριν ξαναχρησιμοποιηθεί.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αδάμ Αριστοτέλης: Οδοντιατρικά υλικά. Εκδόσεις Γ. Παρισιάνος, Αθήνα **1973**.

Asgar K. and Peyton F.A.: Casting dental alloys to embedded wires, J. Prosthet. Dent. 15: 312, **1965**.

Barget R.: Formstabile Gussobjekte durch richtige Wahl der Abkühlgeschwindigkeit. Das Dental Labor, 31: 1243 - 1244, **1983**.

Barget R.: Vergleichende Untersuchungen von Dental-legierungen unter Berücksichtigung von zwei Giessmethoden. Das Dental Labor. 31: 5, 609 - 610, **1983**.

Craig R.G.: Restorative dental materials, sixth edition, C.V. Mosby Company, St. Louis - Toronto - London, **1980**.

Degussa - Briefe Nr. 22 (1954) "Wie bekommt man dichte, lunkerfreie Güsse? Nr. 23 **(1955)** "Das Anbringen von Gusskanälen".

Degussa - Brief Nr 32: Warum sind feinkörnige Gussttücke homogen? **1961**.

Dorsch P.: Die thermische Dehnung von Dental - Legierungen und Dental - Keramiken. Das Dental Labor, 31: 1237 - 1242, **1983**.

Dreyer Jorgnsen K.: Prüfungsergebnisse zahnärztlicher Gussverfahren, Dtsch, zahnärztl. Z. 13: 461, **1958**.

Eichner K.: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung Band 1, Hüthig Verlag, Heidelberg, **1981**.

Eichner K.: Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung Band 2, Hüthig Verlag, Heidelberg, **1981**.

Fairhurst C.W., Anusavice K.J., Hashinger D.T., Ringe R.D. and Twiggs S.W.: Thermal expansion of dental alloys and Porcelains. J. Biomed. Mat. Res. 14: 435 -446, **1980**.

Finger W. Jung T. und Quast U.: Das Gussgefüge nach Vakuum - Druc - Guss und nach Schleuderguss, Dtsch. Zahnärztl. Z. 30: 111, **1975**.

Huget E.F., Dvivedi N. and Cosner H.E. Jr.: Characterization of gold - palladium - silver and palladium - silver for ceramic - metal restoration, J. Prosthet. Dent. 36: 58, **1976**.

Huget E.F., Dvivedi N. and Cosner H.E. Jr.: Properties of two nickel - chromium crown and bridge alloys for porcelain veneering, J. Am. Dent. Assoc. 94:87, **1977**.

Καφούσιας Κ.Ν.: Οι επιπτώσεις των επανειλημμένων χύσεων κράματος χρυσοπλατίνας πάνω στη σύνθεσή του και τις μηχανικές του ιδιότητες. Διατριβή για διδακτορία, Αθήνα **1980**.

Καφούσιας Κ.Ν., Σταθόπουλος Α.Απ.: Οδοντιατρικά κράματα στην ακίνητη προσθετική. «Σύγχρονος οδοντίατρος». Α: 39, **1980**.

Καφούσιας Κ.Ν.: Ημιπολύτιμα κράματα στην ακίνητη προσθετική. «Σύγχρονος οδοντίατρος». Α: 245, **1981**.

Καφούσιας Κ.Ν.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984.**

Knischewski / Rau.: Werkstoffkunde: Metalle. Verlag Neuer Merkur München **1981**.

Lautenschlager E.P., Greener E.H. and Elkington W.E.: Microprobe analysis of gold - porcelain bonding, J. Dent. Res. 48: 1206, **1969**.

Loebich O.: Über das Gefüge von Gold - und Palladium - Silberiegierungen und seine Homogenisierung Stoma 3: 251, **1950**.

Loebich O.: Über das Homogenisieren von Edel metallgüssen, Zahntechnik 5: 147, **1952**.

Loebich O.: Der Lunker und seine Vermeidung. Dtsch. Zahnärztl. Z.8: 1037, **1953**.

Ludovich R., Kovarik R.E. und Kinser D.L.: A quantitative and subjective charakterization of tarnishing in low-gold alloys. J. Prosth. Dent. 42: 534, **1979**.

Marx H.: Über den Einfluss des Gussverfahrens auf die Poren - und Lunkerbildung, Dtsch. Zahnärztl. Z. 22: 1228, **1967**.

Marx H.: Untersuchungen über die Wieder verwendbarkeit dentaler Gold - Platin - Legierungen, Dtsch. zahnärztl. Z.28: 916, **1973**: Dental Labor 22: 119, **1974**.

O'Brien W.: Porenfreier Goldguss, Quintessenz zahnärztl Lit. 11, Heft 4, 51, Ref. Nr. 1399, **1960**.

O'Brien W.J., Ryge G.: An Outline of Dental Materials. W.B. Saunders Company, Philadelphia - London - Toronto, **1978.**

Rehberg H.J.: Exakter Randschluss - was ist das? Dtsch zahnärztl. Z. 26: 696, **1971**.

Reither W.: Neue Versuche zur Gusstechnik, Dtsch, zahnärztl. Z. 20: 1252, **1965**.

Ritze H.: Grundsätziches zum Einbett - und Gussverfahren, Dtsch. zahnärztl Z. 22: 1206, **1967**.

Skinner E. W. and Philips W.R.: The Science of Dental Materials, Sixth Edition W.B. Saunders Co. Philadelphia and London, **1969**.

Σταθόπουλος Α. Απ.: Θερμικές κατεργασίες μετάλλων - κραμάτων. «Οδοντιατρική» Τόμος 1, 79, **1977**.

Σταθόπουλος Α. Απ.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισάνος, Αθήνα **1988.**

Voss R.: Zu speziellen Fragen der Gusstechnik, Dtsch, zahnärztl. Z. 22: 1220, **1967**.

Wagner E.: Beitrag zum Präzisionsgussverfahren, Dtsch. zahnärztl. Z. 22: 1215, **1967**.

Wagner E.: Zusammenhang zwischen den Dimensionsänderungen der Einbettmasse und der Passgenauigkeit von schematischen Kronenringen, Dtsch. zahnärztl. Z. 32: 949, **1977**.

Weikart P.: Grenzen und Prüfung der Gussgenauigkeit Dtsch. zahnärztl. Z. 12: 897, **1957**.

16. Συγκόλληση

Σύμφωνα με τον ορισμό του Διεθνούς Ινστιτούτου Συγκόλλησης (International Institut of Welding), συγκόλληση είναι η μέθοδος για τη συνένωση μεταλλικών αντικειμένων, μέσω ενός εύτηκτου κράματος, το οποίο διαβρέχει τα προς συγκόλληση τμήματα και το οποίο έχει χαμηλότερο σημείο τήξης από τα προς συγκόλληση μέταλλα, ώστε αυτά να μην λειώνουν.

Η συγκόλληση, μέσω μιας ρευστής κόλλησης, μετάλλων που βρίσκονται σε στερεή κατάσταση, οφείλεται στη δημιουργία ενός νέου κράματος.

Επειδή η διαδικασία της συγκόλλησης δε διαρκεί πολύ, το πάχος του κράματος που δημιουργείται, είναι πολύ μικρό. Μετά τη διαβροχή του πυρακτωμένου στερεού μετάλλου από τη ρευστή κόλληση, μεταξύ της ρευστής κόλλησης και του στερεού μετάλλου, συμβαίνει αμοιβαία διάχυση ιόντων.

Η διάχυση των ιόντων μεταξύ της κόλλησης και των προς συγκόλληση μετάλλων είναι τόσο βαθύτερη όσο:

- **Μικρότερη είναι η διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στο σημείο τήξης της κόλλησης και στο σημείο τήξης των μεταλλικών αντικειμένων που πρόκειται να συγκολληθούν.**
- **Μεγαλύτερη κρυσταλλογραφική ομοιογένεια υπάρχει μεταξύ της κόλλησης και των προς συγκόλληση μεταλλικών αντικειμένων.**
- **Μεγαλύτερο χρονικό διάστημα παραμένουν τα συγκολλημένα αντικείμενα σε θερμοκρασία, που να επιτρέπει τη μετακίνηση των ιόντων τους. (Αργή ψύξη).**

Η συγκόλληση μπορεί να γίνει και χωρίς τη χρησιμοποίηση κόλλησης. Έτσι, οι συγκολλήσεις ανάλογα με τη μέθοδο που ακολουθείται χωρίζονται σε άμεσες, σε αυτογενείς και σε έμμεσες ή ετερογενείς.

Άμεση είναι η συγκόλληση, η οποία γίνεται χωρίς να χρησιμοποιηθεί κόλληση και χωρίς να λειώσουν οι προς συγκόλληση επιφάνειες. Για να γίνει η συγκόλληση μ' αυτή τη μέθοδο, πρέπει να λειανθούν και να καθαριστούν καλά οι επιφάνειες που θα συγκολληθούν. Στη συνέχεια ασκείται σταθερή πίεση, ενώ παράλληλα αυξάνεται η θερμοκρασία, χωρίς φυσικά να φτάσει στη θερμοκρασία τήξης των μετάλλων.

Το φαινόμενο της άμεσης συγκόλλησης εξηγείται με τη διάχυση των ατόμων του ενός μετάλλου μέσα στο άλλο, η οποία γίνεται μέσω της διεπιφάνειας των μετάλλων. Τα άτομα, με την αύξηση της θερμοκρασίας, αποκτούν κινητική ενέργεια και μέσα από τα κενά, τα οποία υπάρχουν στην κρυσταλλική δομή, διαχέονται από το ένα κράμα στο άλλο. Οι μεταβολές της θερμοκρασίας επηρεάζουν το φαινόμενο, γιατί εκτός από την αύξηση της κινητικής ενέργειας των ατόμων, παρατηρείται και αύξηση των κενών (διαταραχές δομής), οι ο-

ποίες ενώ σε χαμηλή θερμοκρασία βρίσκονται σε ποσοστό της τάξης του 10^{-8}, σε υψηλή θερμοκρασία το ποσοστό αυτό είναι της τάξης του 10^{-4}.

Η αυτογενής συγκόλληση γίνεται και αυτή χωρίς την παρεμβολή κόλλησης. Η συγκόλληση γίνεται με το λειώσιμο των προς συγκόλληση επιφανειών. Αυτή χαρακτηρίζεται και ως ηλεκτροσυγκόλληση.

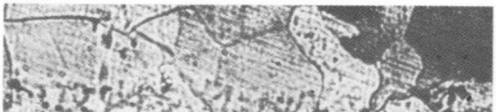
Έμμεση ή ετερογενής συγκόλληση ονομάζεται εκείνη, η οποία επιτυγχάνεται με τη βοήθεια κόλλησης, δηλ. ενός κράματος το οποίο λειώνει πιο γρήγορα από τα κράματα ή τα μέταλλα που θα συγκολληθούν και το οποίο αφού λειώσει παρεμβάλλεται μεταξύ των συγκολλούμενων επιφανειών και προσφύεται με τριχοειδική δράση σ' αυτές. Κατά την έμμεση συγκόλληση δεν πρέπει να λειώσουν οι συγκολλούμενες επιφάνειες.

Στην οδοντιατρική, σήμερα, για τη συγκόλληση των κραμάτων εφαρμόζονται οι μέθοδοι της αυτογενούς και ετερογενούς συγκόλλησης. Για τη συγκόλληση κραμάτων, τα οποία χρησιμοποιούνται για προσθετικές αποκαταστάσεις, χρησιμοποιείται κυρίως η μέθοδος της έμμεσης συγκόλλησης.

Η συγκόλληση είναι πολύπλοκο φαινόμενο που επηρεάζεται από τη σύνθεση και το βαθμό συνοχής της κόλλησης με τα μέταλλα, τα οποία πρόκειται να συγκολληθούν, καθώς και το θερμοκρασιακό διάστημα τήξης και τη θερμική αγωγιμότητά τους.

Όπως στις χυτές εργασίες, έτσι και κατά τη συγκόλληση, επιδιώκεται η δημιουργία λεπτόκοκκης δομής. Σε κολλήσεις που δεν περιέχουν μέταλλα της ομάδας της πλατίνας, η δομή εμφανίζεται δεντριτική, ενώ στις κολλήσεις που περιέχουν τέτοια μέταλλα, η δομή εμφανίζεται ομοιογενής.

Στις εικόνες 16.1. και 16.2. φαίνεται η δομή συγκολλήσεων που έγιναν με μια χρυσοκόλληση 20 καρατιών και με μια χρυσοκόλληση που περιέχει μέταλλα της ομάδας της πλατίνας.



Εικ. 16.1. Δομή συγκολλημένης επιφάνειας, που έγινε με χρυσοκόλληση (833/1), μεταξύ ενός ελάσματος και ενός χυτού. (150 x) (Eichner).



Εικ. 16.2. Δομή συγκολλημένης επιφάνειας που έγινε με κόλληση Degulor 1, μεταξύ ενός ελάσματος Degulor B και ενός χυτού Degulor M. (150 x) (Eichner).

16.1. Τύποι κολλήσεων

Οι κολλήσεις ταξινομούνται σε δύο μεγάλες ομάδες: τις μαλακές και τις σκληρές κολλήσεις.
Στις μαλακές κολλήσεις συμπεριλαμβάνονται τα κράματα μολύβδου ευτηκτικού τύπου (καλάϊ). Οι μαλακές κολλήσεις έχουν πολύ χαμηλό θερμοκρασιακό διάστημα τήξης, περίπου 260°C ή και χαμηλότερο. Η χαμηλή θερμοκρασία τήξης των κολλήσεων αυτών κάνει εύκολη την εφαρμογή τους. Πολλές από τις μαλακές κολλήσεις είναι ευκολοκατέργαστες, έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται σε ευρεία κλίμακα στη βιομηχανία. Οι μαλακές κολλήσεις, όμως, στερούνται αντοχής στη διάβρωση, πράγμα που τις κάνει ακατάλληλες για οδοντιατρική χρήση.
Οι σκληρές κολλήσεις έχουν πολύ υψηλότερη θερμοκρασία τήξης από τις μαλακές. Επίσης, η σκληρότητά τους, καθώς και οι άλλες μηχανικές τους ιδιότητες, είναι κατά πολύ ανώτερες από τις αντίστοιχες ιδιότητες των μαλακών κολλήσεων.
Οι οδοντιατρικές κολλήσεις ανήκουν στην κατηγορία των σκληρών κολλήσεων και εμφανίζουν ικανοποιητική αντίσταση στην αλλαγή χρώματος (tarnish) και στη διάβρωση.
Οι σκληρές κολλήσεις, που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική, είναι κυρίως κολλήσεις χρυσού. Ορισμένες κολλήσεις αργύρου, ανήκουν επίσης στις σκληρές κολλήσεις και χρησιμοποιούνται τόσο στη βιομηχανία, όσο και στην οδοντιατρική.
Οι κολλήσεις χρυσού και οι κολλήσεις αργύρου, που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική, λειώνουν συνήθως με ανοιχτή φλόγα. Η συγκόλληση σε ηλεκτρικό φούρνο αποτελεί εξαίρεση μάλλον, παρά κανόνα.
Για τη συγκόλληση των προσθετικών εργασιών προσφέρονται πάντοτε δύο κολλήσεις, που διαφέρουν μεταξύ τους στο θερμοκρασιακό διάστημα τήξης. Οι κολλήσεις αυτές διακρίνονται σε κυρίως κολλήσεις (κολλήσεις πρώτης συγκόλλησης 0 και 1), και σε συμπληρωματικές κολλήσεις (κολλήσεις 2). Η θερμοκρασία τήξης των κυρίως κολλήσεων είναι περίπου κατά 50°C χαμηλότερη από το σημείο Solidus των μετάλλων που συγκολλώνται. Οι συμπληρωματικές κολλήσεις έχουν ακόμη πιο χαμηλό σημείο τήξης. Λειώνουν συνήθως σε θερμοκρασία κατά 100°C χαμηλότερη από τη θερμοκρασία Solidus των μετάλλων που συγκολλώνται. (Πίν. 16.1.).
Οι συμπληρωματικές κολλήσεις διαφέρουν, συνήθως, ως προς τη σύνθεση από τα προς συγκόλληση κράματα, πολύ περισσότερο από όσο οι κυρίως κολλήσεις. Γι' αυτό, η συγκόλληση με συμπληρωματικές κολλήσεις θεωρείται δεύτερης κατηγορίας. Γενικά, όμως, κάθε κόλληση έχει διαφορετική σύνθεση από τα κράματα που συγκολλώνται και γι' αυτό η αλλαγή χρώματος (tarnish) στα σημεία συγκόλλησης δεν είναι καθόλου σπάνια.
Για να αποφύγουμε τον κίνδυνο της αλλαγής του χρώματος στο σημείο της συγκόλλησης, πρέπει να παίρνουμε ορισμένα μέτρα. Μερικά τέτοια μέτρα είναι:

- **Η χρησιμοποίηση μόνον των κολλήσεων που συστήνονται για τη συγκόλληση του συγκεκριμένου κράματος.**
- **Η χρησιμοποίηση όσο το δυνατόν λιγότερης κόλλησης.**
- **Η ομοιογενοποίηση του κράματος μετά τη συγκόλληση ή, η όσο το δυνατόν πιο αργή ψύξη του.**

Η σύνθεση των κολλήσεων είναι συνήθως πιο πολύπλοκη, από τη σύνθεση των κραμάτων που προορίζονται για χυτά. Τα στοιχεία, που προστίθενται στις κολλήσεις για τη μείωση της θερμοκρασίας τήξης τους,

Πίνακας 16.1. Ενδεικτικές θερμοκρασίες τήξης κολλήσεων.

Για κράματα χρυσού - πλατίνας	κόλληση 0	840 - 850°C
	κόλληση 1	780 - 800°C
	κόλληση 2	740 - 750°C
Για κράματα χρυσού - πλατίνας χωρίς χαλκό	κόλληση 1	820 - 850°C
	κόλληση 2	760 - 790°C
Για κράματα αργύρου - παλλαδίου	κόλληση 1	880 - 910°C
	κόλληση 2	790 - 810°C
Για κράματα μεταλλοκεραμικής		1030 -1120°C

είναι: κασσίτερος, ψευδάργυρος, χαλκός και άργυρος.

Η περιεκτικότητα των χρυσοκολλήσεων σε χρυσό κυμαίνεται από 45 - 85%, ενώ ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε χρυσό διακρίνονται σε μικρής ή μεγάλης καθαρότητας (fine)*.

Η περιεκτικότητα των χρυσοκολλήσεων σε χρυσό επηρεάζει τη θερμοκρασία τήξης, την αντοχή στη διάβρωση, το χρώμα, τη ρευστότητα και τις μηχανικές ιδιότητες. Χρυσοκολλήσεις με βαθμό καθαρότητας κάτω από 650 fines, συχνά μαυρίζουν στο στόμα και διαβρώνονται εύκολα. Το χρώμα των κολλήσεων με μειωμένη περιεκτικότητα σε χρυσό, έχει μεγάλη διαφορά από το χρώμα των χρυσοκραμάτων (είναι λευκόγκριζο), πράγμα που τις κάνει ακατάλληλες για εργασίες, οι οποίες πρόκειται να τοποθετηθούν στο στόμα. Τέλος, οι κολλήσεις με περιεκτικότητα χρυσού χαμηλή, είναι δυνατό να αποκτήσουν ανώμαλη επιφάνεια (ευλογίαση της κόλλησης), η οποία πιθανόν να οφείλεται στην «καύση», κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης, του περιεχόμενου χαλκού.

Παρ' όλο ότι ο βαθμός καθαρότητας των 650 fines δίνει μεγαλύτερη σιγουριά, ορισμένοι πιστεύουν ότι ανθεκτικές είναι και οι κολλήσεις με βαθμό καθαρότητας 580 fines.

Η σύνθεση των κολλήσεων, που χρησιμοποιούνται για συγκόλληση κραμάτων για μεταλλοκεραμικές εργασίες, είναι διαφορετική από αυτή των άλλων χρυσοκολλήσεων. Περιέχουν τουλάχιστον 80% χρυσό και μέταλλα της ομάδας της πλατίνας. Ακόμη, περιέχουν χαλκό, άργυρο, σίδηρο, κασσίτερο και ίνδιο.

Για να παρουσιάζουν οι κολλήσεις ομοιογενή δομή κατά την ψύξη τους, προστίθενται σ' αυτές, σε μεγάλη αναλογία, μέταλλα της ομάδας της πλατίνας. Αυτό ισχύει και για κολλήσεις κραμάτων με μειωμένη πε-

* fine = βαθμός καθαρότητας ο οποίος εκφράζει την περιεκτικότητα του χρυσού σε χιλιοστά.

ριεκτικότητα σε χρυσό, κραμάτων παλλαδίου και κραμάτων Μ.Ε.Μ.
Στο παρελθόν, οι κολλήσεις χαρακτηρίζονταν συνήθως από τον αριθμό των καρατιών. Οι αριθμοί, όμως, δεν περιέγραφαν τα πραγματικά καράτια της κόλλησης, αλλά μάλλον τα καράτια του χρυσοκράματος που είχε χρησιμοποιηθεί σαν βάση για την κατασκευή της κόλλησης. Αυτό επέτρεπε ένα μεγάλο εύρος σύνθεσης. Για παράδειγμα, κολλήσεις με περιεκτικότητα χρυσού από 58,5% μέχρι 65% μπορούσαν να χαρακτηριστούν 18 καρατιών. Πρόσφατα, άρχισε να χρησιμοποιείται, για το χαρακτηρισμό των κολλήσεων, ο πραγματικός βαθμός καθαρότητας. Η αντιπροσωπευτική σύσταση και οι τιμές τήξης διαφόρων χρυσοκολλήσεων δίνονται στον πίνακα 16.2., όπου βλέπουμε ότι η περιεκτικότητα σε χρυσό κυμαίνεται από 80% έως 45% περίπου. Στην πράξη, κολλήσεις με περιεκτικότητα σε χρυσό κάτω από 60% συνήθως δεν συνιστώνται, γιατί εμφανίζουν μικρή αντοχή στις μηχανικές καταπονήσεις και στη διάβρωση.
Οι οδοντιατρικές κολλήσεις κατασκευάζονται σε διάφορους τύπους και σε διάφορα σχήματα, όπως π.χ. σε ράβδους, ταινίες, σύρματα ή σωλήνες, ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται. Σημαντικό ρόλο κατά τη συγκόλληση, παίζει η χρησιμοποίηση των αρτυμάτων κράσης, γιατί εξασφαλίζει, γύρω από τις προς συγκόλληση επιφάνειες, ένα προστατευτικό περίβλημα που εμποδίζει την οξείδωση τόσο της κόλλησης, όσο και των κραμάτων που συγκολλώνται.

16.2. Θερμοκρασία τήξης

Η θερμοκρασία τήξης εξαρτάται κυρίως από τη σύνθεση των κολλήσεων και είναι ανάλογη με την περιεκτικότητά τους σε χρυσό. Όσο η περιεκτικότητα σε χρυσό αυξάνει, τόσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία τήξης της κόλλησης και το αντίστροφο.
Γενικά, η κόλληση θα πρέπει να έχει θερμοκρασία τήξης 50 - 80°C μικρότερη, από τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία Solidus των κραμάτων που θα συγκολληθούν. Προσοχή χρειάζεται στην περίπτωση που πρόκειται να συγκολληθούν

Πίνακας 16.2. Αντιπροσωπευτική σύσταση και θερμοκρασία τήξης οδοντιατρικών χρυσοκολλήσεων (% σε βάρος).

Κόλληση	Βαθμός καθαρότητας	Χρυσός	Άργυρος	Χαλκός	Κασσίτερος	Ψευδάργυρος	Θερμοκρασία τήξης (°C)
1*	0.809	80.9	8.1	6.8	2.0	2.1	868
2**	0.800	80.0	3-8	8-12	2-3	2-4	746-871
3*	0.729	72.9	12.1	10.0	2.0	2.3	835
4*	0.650	65.0	16.3	13.1	1.7	3.9	799
5**	0.600	60.0	12-32	12-22	2-3	2-4	724-835
6**	0.450	45.0	30-35	15-20	2-3	2-4	691-816

*Coleman, R.L.: Res Paper No 32, J. Res. Nat. Bur. Stand. 1: 894, 1928.

** Lyman, T.: Metals handbook ed. 8, vol. 1, Properties and selection of metals. Metals Park, Ohio, 1961, American Society for Metals.

δύο κατεργασμένα μέταλλα. Σ' αυτή την περίπτωση, η θερμοκρασία τήξης της κόλλησης θα πρέπει να είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης των μετάλλων. Αν δεν γίνει κάτι τέτοιο, τότε θα επέλθει μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων των συγκολληθέντων μετάλλων, λόγω αλλαγής του μεγέθους των κόκκων. (Εικ. 16.3.).

Η θερμοκρασία τήξης των κολλήσεων για συγκόλληση κραμάτων μεταλλοκεραμικής, θα πρέπει να είναι πάνω από 1090°C, εάν η συγκόλληση πρόκειται να γίνει πριν από την επικάλυψη του σκελετού με πορσελάνη.

Αν η συγκόλληση γίνει μετά την όπτηση (ψήσιμο) της πορσελάνης, τότε η κόλληση θα πρέπει να λειώσει σε θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία ψησίματος της πορσελάνης.

Η τήξη των ασημοκολλήσεων γίνεται σε θερμοκρασιακό διάστημα 620° - 700°C, δηλαδή λίγο χαμηλότερο από εκείνο των χρυσοκολλήσεων. Το μικρό θερμοκρασιακό διάστημα τήξης των ασημοκολλήσεων, οφείλεται στο χαμηλό σημείο τήξης του ευτηκτικού κράματος Ag-Cu.



Εικ. 16.3. Μικροδομή σπασμένου αγκίστρου οδοντοστοιχίας. Οι κόκκοι έχουν εμφανώς μεγάλο μέγεθος, λόγω υπερθέρμανσης του κράματος κατά τη συγκόλληση (Skinner).

16.3. Ιδιότητες

Οι κολλήσεις θα πρέπει να έχουν τις ίδιες ιδιότητες με εκείνες των κραμάτων, τα οποία πρόκειται να συγκολλήσουν. Ορισμένες χρυσοκολλήσεις έχουν τιμές μηχανικών ιδιοτήτων παρόμοιες με εκείνες ορισμένων χρυσοκραμάτων, όπως βλέπουμε στον πίνακα 16.3.

Δε συμβαίνει, όμως, το ίδιο με τα σύρματα των μετάλλων ή των κραμάτων, των οποίων οι ιδιότητες διαφέρουν.

Αυτό είναι ένα σημείο το οποίο θα πρέπει να προσέχει κανείς, όταν κάνει συγκόλληση συρμάτων, ώστε να αποφεύγεται η συγκόλληση σε σημεία, στα οποία θα αναπτυχθούν μεγάλες τάσεις. Η εκατοστιαία μήκυνση των χρυσοκολλήσεων είναι αρκε-

Πίνακας 16.3. Σχέση περιεκτικότητας των κολλήσεων σε χρυσό και μηχανικών ιδιοτήτων.

Χρυσός %	Όριο αναλογίας MPa	Όριο θραύσης MPa	Μήκυνση %
65,4	186*	293*	14*
	379**	434**	
		1**	
66,1	203	307	12
	534	576	1
65,0	207	303	9
	531	634	1
72,9	165	248	7
	424	438	1
80,9	141	259	18

* πριν τη σκλήρυνση

** μετά τη σκλήρυνση

τά μικρότερη, από εκείνη των οδοντιατρικών χρυσοκραμάτων και οφείλεται στη μικρότερη αναλογία του περιεχόμενου χρυσού.
Οι μηχανικές ιδιότητες των χρυσοκολλήσεων αλλάζουν μετά από θερμική κατεργασία. Έτσι, η ανόπτηση της χρυσοκόλλησης στους 700°C και η απότομη ψύξη της στη συνέχεια, μέσα σε νερό, έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της σκληρότητάς της. Αντίθετα, αν η κόλληση από τους 450°C αφεθεί να κρυώσει αργά μέχρι τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, θα εμφανίσει αύξηση της σκληρότητας.
Οι περισσότερες χρυσοκολλήσεις υφίστανται σκλήρυνση δια γηράνσεως ή σκλήρυνση τάξης - αταξίας, μετά από θερμική κατεργασία.
Τα κράματα των κολλήσεων είναι ψαθυρά και έχουν συνήθως ελαττωμένη σκληρότητα και ολκιμότητα.
Η αποτυχία μιας συγκόλλησης δεν εξαρτάται τόσο από τις μηχανικές ιδιότητες της κόλλησης, όσο από τον τύπο της αποκατάστασης και από τον όγκο και το σημείο στο οποίο θα γίνει η συγκόλληση.
Βασικός παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την αντοχή μιας συγκόλλησης, είναι η ύπαρξη πόρων στη περιοχή της κόλλησης. Η δημιουργία πόρων οφείλεται περισσότερο στον τρόπο με τον οποίο γίνεται η συγκόλληση, παρά στη σύνθεση της κόλλησης, αν και μερικές κολλήσεις δείχνουν μεγαλύτερη τάση για δημιουργία πόρων. Οι πόροι δημουργούνται από την εξαέρωση των στοιχείων της κόλλησης με χαμηλό σημείο τήξης, εξαιτίας της υπερθέρμανσης η οποία μπορεί να συμβεί, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας συγκόλλησης.
Όπως θα δούμε στη συνέχεια και τα αρτύματα κράσης δημιουργούν το ίδιο πρόβλημα. **Το μεγάλο κενό μεταξύ των δύο προς συγκόλληση επιφανειών, ο κακός καθαρισμός τους, η κακή χρήση της φλόγας και η παρατεταμένη θέρμανση είναι παράγοντες, οι οποίοι διευκολύνουν τη δημιουργία πόρων στις κολλήσεις.**
Τέλος, αν η κόλληση τοποθετηθεί στην περιοχή της συγκόλλησης χωρίς να έχουν προθερμανθεί σωστά οι επιφάνειες, θα δημιουργηθούν πόροι, πράγμα που δε θα συμβεί αν η κόλληση τοποθετηθεί μετά από προθέρμανση των επιφανειών που θα συγκολληθούν.
Η ρευστότητα μιας κόλλησης είναι ανάλογη με τη θερμοκρασία τήξης και εξαρτάται από τη σύνθεσή της.
Η ροή της κόλλησης μετά το λειώσιμό της, πρέπει να είναι ελεύθερη. Αυτή εξαρτάται από τη ρευστότητά της και την επιφανειακή της τάση και είναι ανάλογη με την ικανότητα διαβροχής των επιφανειών που θα συγκολληθούν. Αν η κόλληση δεν έχει αρκετή ρευστότητα, εξαιτίας της μεγάλης συνοχής των μορίων της, τότε θα συμβεί διήθηση και όχι ροή της κόλλησης.
Η μεγάλη ροή της κόλλησης διευκολύνει τη γρήγορη διάχυσή της στις επιφάνειες που θα συγκολληθούν και έχει ως αποτέλεσμα τη συμπλήρωση των κενών, τα οποία υπάρχουν μεταξύ των δύο επιφανειών. Αυτό γίνεται με τριχοειδική δράση.
Οι χρυσοκολλήσεις με μεγάλη καθαρότητα έχουν μικρή ρευστότητα, γιαυτό καθαρότητα 650 βαθμών προσφέρει και καλή αντοχή στη διάβρωση και ικανοποιητική ροή για τη σωστή συγκόλληση των προσθετικών εργασιών.
Η διάβρωση των κολλήσεων εξαρτάται από την καθαρότητά τους, αν και στην πράξη έχουν χρησιμοποιηθεί κολλήσεις μικρής καθαρότητας, χωρίς να δημιουργήσουν προβλήματα. Πάντως, οι κολλήσεις έχουν μειωμένη αντοχή στη διάβρωση και οι επιφάνειές τους θαμπώνουν, γεγονός το οποίο οφείλεται στη δημιουργία γαλβανικών

στοιχείων μεταξύ των κολλήσεων και των επιφανειών που συγκολλούνται. Έχει βρεθεί ότι, αν η επιφάνεια της κόλλησης γυαλιστεί καλά, παρουσιάζεται μεγάλη βελτίωση της αντοχής στη διάβρωση.

Οι ασημοκολλήσεις έχουν μικρότερη αντοχή στο μαύρισμα από τις χρυσοκολλήσεις, πιθανόν εξαιτίας της σύνθεσής τους.

16.4. Αρτύματα κράσης ή μεσόχωρα

Η συγκόλληση δύο μεταλλικών επιφανειών με τη βοήθεια ενός υγρού σώματος (λειωμένη κόλληση), ακολουθεί τους φυσικούς νόμους της συνοχής και της συνάφειας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ικανότητα διαβροχής εξαρτάται από την επιφανειακή τάση του υγρού, από την ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια των επιφανειών και από τη χημική συγγένεια των μετάλλων τα οποία θα συγκολληθούν με τη μεσόφαση που παρεμβάλλεται. Επειδή τα μέταλλα έχουν μεγάλη επιφανειακή ενέργεια, προσροφούν ξένες ουσίες ή παράγουν οξείδια, τα οποία εμποδίζουν τη διαβροχή της επιφάνειάς τους, εξαιτίας της ελαττωμένης επιφανειακής τους ενέργειας. Κατά τη συγκόλληση δύο μετάλλων, λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας, η επιφανειακή ενέργεια αυξάνεται και έτσι η προσρόφηση ξένων ουσιών είναι μεγαλύτερη.

Για να επιτευχθεί καλή ροή της κόλλησης, θα πρέπει οι επιφάνειες που θα συγκολληθούν να είναι καθαρές, ώστε να αυξηθεί η επιφανειακή ενέργειά τους και να γίνει εύκολη η διαβροχή τους από τη ρευστή κόλληση. Οι περισσότερες οδοντιατρικές κολλήσεις κραμάτων ευγενών μετάλλων περιέχουν μικρές ποσότητες μη ευγενών μετάλλων και, γι' αυτό, κατά τη θέρμανση της κόλλησης, στη θερμοκρασία τήξης, παράγεται ένα στρώμα οξειδίων, το οποίο όσο λεπτό κι αν είναι, εμποδίζει τη διαβροχή και κατά συνέπεια, τη σωστή συγκόλληση. Για να αποφύγουμε τη δημιουργία οξειδίων στο σημείο της συγκόλλησης, καθώς και για να απομακρύνουμε οξείδια που έχουν ήδη δημιουργηθεί, χρησιμοποιούμε κάποιο «διαλυτικό μέσο», το οποίο συνήθως, αποτελείται από ενώσεις βόρακα, στις οποίες έχουν προστεθεί αλκαλικά αλογόνα. Χρησιμοποιούνται κυρίως παράγωγα του βορικού οξέος (H_3BO_3) όπως το πυροβορικό νάτριο ($Na_2B_4O_7$) ή ο βόρακας, ο οποίος είναι τετραβορικό νάτριο ($Na_2B_2HO_7.10H_2O$) και ονομάζονται αρτύματα κράσης ή μεσόχωρα.

Το πυροβορικό νάτριο (ύαλος βόρακα) επειδή είναι άνυδρο, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται αντί του τετραβορικού νατρίου, το οποίο επειδή περιέχει νερό, είναι δυνατό να δημιουργήσει φυσαλίδες, λόγω της εξάτμισης του νερού κατά την πυράκτωση. Αν συμβεί αυτό, ορισμένες περιοχές των επιφανειών που θα συγκολληθούν θα μείνουν ακάλυπτες, με αποτέλεσμα τη δημιουργία βοθρίων και στην κόλληση (ευλογίαση) και στη μεσόφαση του συστήματος μέταλλο - κόλληση.

Τα αρτύματα κράσης είναι ουσίες κεραμικές, οι οποίες όταν πυρακτωθούν λειώνουν και διαβρέχουν την επιφάνεια που πρόκειται να συγκολληθεί. Η θερμοκρασία στην οποία λειώνουν είναι χαμηλότερη από εκείνη της κόλλησης. Οι ουσίες αυτές διαλύουν τα οξείδια και επειδή έχουν αναγωγική δράση, διατηρούν καθαρές τις επιφάνειες κατά τη διαδικασία της συγκόλλησης.

Όταν οι ουσίες αυτές λειώσουν, δημιουργείται στην προς συγκόλληση επιφάνεια λεπτή επικάλυψη σαν ταινία, η οποία αποκολλάται όταν έρθει σε επαφή με τη λειωμένη κόλληση. Υπάρχουν πολλά σκευά-

σματα για καθημερινή χρήση. Μια αντιπροσωπευτική σύνθεση φαίνεται στον πίνακα 16.4.

Πίνακας 16.4. Τυπική σύσταση αρτύματος κράσης %.

Γυαλί βόρακα	55
Βορικό οξύ	35
Πυρίτιο	10

Το βορικό οξύ χρησιμοποιείται για να ελαττώσει τη θερμοκρασία τήξης της σκόνης, ώστε η κόλληση να ρέει εύκολα σε χαμηλή θερμοκρασία. Το πυρίτιο κάνει ανθεκτική την παραγόμενη ταινία, που καλύπτει τις προς συγκόλληση επιφάνειες, ενώ συγχρόνως αυξάνει τη συγκράτηση και τη γλοιότητά της.

Τα αρτύματα κράσης είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν με τη μορφή σκόνης ή φυράματος ή και πολτού. Στην τρίτη περίπτωση, για τη δημιουργία του πολτού είναι καλύτερα αντί νερού να χρησιμοποιείται οινόπνευμα, επειδή το νερό προκαλεί ενυδάτωση του πυροβορικού νάτριου, οπότε σχηματίζεται βόρακας (τετραβορικό νάτριο).

Η ποσότητα του αρτύματος που θα χρησιμοποιηθεί, δεν πρέπει να είναι περισσότερη ή λιγότερη από την κανονική. Μικρή ποσότητα δε θα έχει αποτέλεσμα, ενώ μεγάλη ποσότητα θα έχει σαν αποτέλεσμα, τη δημιουργία μεγάλου πάχους ταινίας και την προσκόλλησή της με τέτοιο τρόπο στις μεταλλικές επιφάνειες, ώστε να μην μπορεί η ρευστή κόλληση να την αποκολλήσει.

Για τη συγκόλληση κραμάτων Co-Cr ή Ni-Cr χρησιμοποιούνται διαφορετικά αρτύματα κράσης, επειδή ο βόρακας και το βορικό οξύ δε διαλύουν μόνα τους τα οξείδια των βασικών μετάλλων. Στις περιπτώσεις αυτές, εκτός από το βορικό οξύ, χρησιμοποιείται σε συνδυασμό το φθοριοκαλιούχο οξύ (KHF_2) και το ανθρακικό κάλιο (K_2CO_3).

Πολλές φορές, η σκόνη των αρτυμάτων κράσης φυραματοποιείται με αδρανείς λιπαντικές ουσίες, κυρίως βαζελίνη. Η βαζελίνη προστατεύει τη σκόνη από την επίδραση του αέρα και διευκολύνει την επάλειψη του φυράματος στις επιφάνειες που θα συγκολληθούν. Όταν το φύραμα πυρακτωθεί, η βαζελίνη απανθρακώνεται και εξαφανίζεται. Πρέπει να σημειωθεί, ότι το φύραμα αυτό δε θα πρέπει να χρησιμοποιείται όταν γίνεται συγκόλληση κραμάτων Ni-Cr ή χάλυβα, επειδή ο άνθρακας που παράγεται κατά την απανθράκωση της βαζελίνης είναι δυνατόν να επηρεάσει τη σύνθεσή τους.

Τα αρτύματα κράσης χρησιμοποιούνται, επίσης, κατά το λειώσιμο των κραμάτων πριν από τη χύτευσή τους, για να απομακρύνουν τα οξείδια τα οποία δημιουργούνται στην επιφάνεια του λειωμένου κράματος, εξαιτίας της αυξημένης θερμοκρασίας.

Πολλές φορές, δε χρειάζεται να «τρέξει» η κόλληση σε ορισμένες επιφάνειες. Για να περιοριστεί η ροή της λειωμένης κόλλησης χρησιμοποιούνται ουσίες, οι οποίες εμποδίζουν την επέκταση του αρτύματος κράσης και ως εκ τούτου και της ρευστής κόλλησης. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται αντιαρτύματα κράσης ή αντιρροϊκά.

Τέτοιες ουσίες είναι ο γραφίτης για χαμηλές θερμοκρασίες και το εναιώρημα του ερυθρού του σιδήρου σε οινόπνευμα.

Με τις ουσίες αυτές επαλείφονται οι επιφάνειες που δεν πρέπει να «προσβληθούν» από τη ρευστή κόλληση. Για την απομάκρυνση των «αρτυμάτων κράσης» μετά τη συγκόλληση, χρησιμοποιείται ένα διάλυμα θειικού οξέος 10%. Τα εφυαλωμένα «αρτύματα κράσης» διαλύονται στο θερμό θειικό οξύ μέσα σε λίγα λεπτά της ώρας, ενώ

ταυτόχρονα απομακρύνονται και τα οξείδια που δημιουργήθηκαν σε άλλα σημεία του κράματος.

16.5. Διαδικασία συγκόλλησης

Για τη συγκόλληση των προσθετικών εργασιών χρησιμοποιούνται δύο τεχνικές. Η μια είναι γνωστή σαν συγκόλληση με ελεύθερο χέρι (freehand soldering), και χρησιμοποιείται συνήθως στην ορθοδοντική. Η άλλη είναι η συγκόλληση πυροχώματος (Investment soldering) και χρησιμοποιείται στη συγκόλληση γεφυρών και στεφανών. Η τελευταία, θα παραχωρήσει σίγουρα τη θέση της στη νεώτερη τεχνική συγκόλλησης με ακτίνες Laser.

Στη συγκόλληση με ελεύθερο χέρι, τα τμήματα που πρόκειται να συγκολληθούν συγκρατούνται σε επαφή μεταξύ τους, όσο διαρκεί η συγκόλληση. Στη συγκόλληση πυροχώματος, τα τμήματα που πρόκειται να συγκολληθούν εγκιβωτίζονται σε πυρόχωμα.

Προϋπόθεση της καλής συγκόλλησης είναι η διαβροχή, από την κόλληση, των προς συγκόλληση επιφανειών. Καλή διαβροχή υπάρχει, όταν άτομα της κόλλησης διαχέονται προς τα προς συγκόλληση τμήματα – τα οποία έχουν θερμανθεί στην κατάλληλη θερμοκρασία – ενώ άτομα των προς συγκόλληση επιφανειών διαχέονται προς την κόλληση, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός νέου κράματος.

Όταν οι επιφάνειες δύο αντικειμένων είναι επίπεδες και παράλληλες μεταξύ τους, η κόλληση τις διαβρέχει και προωθείται στον μεταξύ τους σχισμοειδή χώρο. Η πληρότητα του σχισμοειδούς χώρου από την κόλληση, είναι αντιστρόφως ανάλογη με το εύρος του. Όσο μικρότερη είναι, δηλαδή, η σχισμή ανάμεσα στις δύο προς συγκόλληση επιφάνειες, τόσο ευκολότερα «τρέχει» η κόλληση. Η υπερβολική όμως σμίκρυνση του σχισμοειδούς χώρου, ανάμεσα στα τμήματα που πρόκειται να συγκολληθούν, δεν επιτρέπεται, επειδή μπορεί να αυξηθεί μ' αυτόν τον τρόπο η τριβή της ρέουσας κόλλησης, με αποτέλεσμα την ατελή πλήρωση με κόλληση του σχισμοειδούς χώρου.

Το σωστό είναι, τα προς συγκόλληση τμήματα να είναι επίπεδα και παράλληλα μεταξύ τους, αφήνοντας έναν κενό χώρο εύρους 0,05 mm έως 0,2 mm.

Σχετικά με την επίδραση που έχει το εύρος της σχισμής, των προς συγκόλληση τμημάτων, στην παραμόρφωση της συγκολλημένης εργασίας, υπάρχουν αρκετές μελέτες. Άν τα προς συγκόλληση τμήματα βρίσκονται σε στενή επαφή μεταξύ τους, κατά τη συγκόλληση διαστέλλονται και απωθούν το ένα το άλλο, ενώ αντίθετα, όταν η μεταξύ τους απόσταση είναι μεγάλη, έχουν την τάση να έλκονται μεταξύ τους, καθώς η κόλληση κρυώνει. Το ευνοϊκότερο εύρος σχισμής, όπως και παραπάνω αναφέρθηκε, βρίσκεται μεταξύ 0,05 και 0,2 mm.

Η αδρότητα των προς συγκόλληση επιφανειών πρέπει να είναι κάτω από 100 μm, για να εξασφαλίζεται η καλή ροή της κόλλησης. Αυτό επιτυγχάνεται, εάν μετά τον εκτροχισμό τους οι επιφάνειες αμμοβοληθούν με Al_2O_3, μεγέθους κόκκων 50 μm. Αυτό που δεν επιτρέπεται, είναι η στίλβωση των επιφανειών με λάστιχο.

Η θερμοκρασία συγκόλλησης πρέπει να διατηρείται όσο το δυνατόν χαμηλότερη, προκειμένου να αποφύγουμε την έντονη οξείδωση, την παραμόρφωση των τεμαχίων συγκόλλησης και να εξασφαλίσουμε την καλή δράση των αρτυμάτων κράσης.

Η προσεκτική και επιδέξια χρήση της φλόγας, αποτελεί επίσης απαραίτητη προϋπόθεση για την επιτυχία της συγκόλλησης. Η

φλόγα που χρησιμοποιείται για την προθέρμανση των προς συγκόλληση επιφανειών, πρέπει να μην είναι περιορισμένη, αλλά να καταλαμβάνει κάποια έκταση, ενώ η φλόγα για την τελική συγκόλληση πρέπει να περιορίζεται στην προς συγκόλληση περιοχή. Η διαδικασία της συγκόλλησης πρέπει να ολοκληρώνεται στο συντομότερο δυνατό χρόνο, ώστε να αποφεύγεται η οξείδωση των μη ευγενών μετάλλων, που περιέχονται στα προς συγκόλληση κράματα, καθώς και στην ίδια την κόλληση.
Ο χρόνος ο οποίος απαιτείται για να λειώσει μια κόλληση είναι περίπου 10 sec. Μεγαλύτερος χρόνος επαφής της κόλλησης με τη φλόγα δημιουργεί προβλήματα (πόροι, οξείδωση), λόγω της υπερθέρμανσης του κράματος της κόλλησης.
Ακόμη, είναι δυνατό να αλλάξει η μικροδομή των επιφανειών που θα συγκολληθούν, με αποτέλεσμα μεταβολή των ιδιοτήτων των κραμάτων που συγκολλήθηκαν.
Όταν πρόκειται για συγκόλληση γέφυρας, η προθέρμανση σε φούρνο είναι ο μόνος σωστός τρόπος, δεδομένου ότι αν η προθέρμανση του συστήματος πυροχώματος - γέφυρας γίνει πάνω από φλόγα δεν είναι ομοιογενής. Έχει βρεθεί ότι στην περίπτωση αυτή, όταν στο σημείο όπου εφαρμόζεται η φλόγα η θερμοκρασία είναι 650°C, στις άκρες του πυροχώματος το οποίο βρίσκεται μακριά από τη φλόγα, η θερμοκρασία είναι πολύ χαμηλότερη.
Όπως είναι γνωστό, τα απλά πυροχώματα περιέχουν $CaSO_4$, το οποίο διασπάται πάνω από τη θερμοκρασία των 700°C και δημιουργεί ατμούς SO_2, οι οποίοι προσβάλλουν τα χυτά.
Ένα σημείο, το οποίο θα πρέπει ακόμη να προσεχθεί κατά τη συγκόλληση, είναι η φορά της φλόγας. Πιστεύεται, ότι είναι προτιμότερο η φλόγα να σχηματίζει γωνία 45° με την επιφάνεια που θα συγκολλήσει και να μην είναι κάθετη προς αυτή.

16.6. Επιλογή κόλλησης

Ανάλογα με τον τρόπο της συγκόλλησης και το είδος των μετάλλων ή κραμάτων που πρόκειται να συγκολληθούν, η ιδανική κόλληση πρέπει να έχει ορισμένες ιδιότητες όπως:

- **Να ρέει εύκολα σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία**
- **Να έχει ικανοποιητική ρευστότητα όταν λειώνει**
- **Η αντοχή της να μην διαφέρει από την αντοχή των προς συγκόλληση κραμάτων**
- **Να έχει παραδεκτό χρώμα, ώστε να μην διακρίνεται το σημείο της συγκόλλησης**
- **Να εμφανίζει ικανοποιητική αντίσταση στην αλλαγή χρώματος (tarnish) και τη διάβρωση.**

Καμιά από τις οδοντιατρικές χρυσοκολλήσεις δε συγκεντρώνει όλες μαζί τις παραπάνω προϋποθέσεις. Γι' αυτό, οι κατασκευαστές διαθέτουν στην αγορά κολλήσεις με διαφορετικό βαθμό καθαρότητας, καθώς και ορισμένες κολλήσεις με ειδικές ιδιότητες.
Οι ιδιότητες των κολλήσεων επηρεάζονται σημαντικά από τον τρόπο συγκόλλησης, γι' αυτό και πρέπει να τηρούνται με σχολαστικότητα οι κανόνες της σωστής συγκόλλησης, ώστε να έχουμε το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα.
Γενικά, η συγκόλληση είναι μια διαδικασία που χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή, για να μην αποτελεί την «Αχίλλειο πτέρνα» της προσθετικής εργασίας.

16.7. Σύντηξη με ακτίνες Laser

Εκτός από την έμμεση συγκόλληση των οδοντιατρικών κραμάτων, η οποία γίνεται με τη βοήθεια των διαφόρων κολλήσεων, υπάρχει και η άμεση συγκόλληση η οποία γίνεται χωρίς τη χρησιμοποίηση κόλλησης, με σύντηξη των προς συγκόλληση επιφανειών, όπως έχει προαναφερθεί.

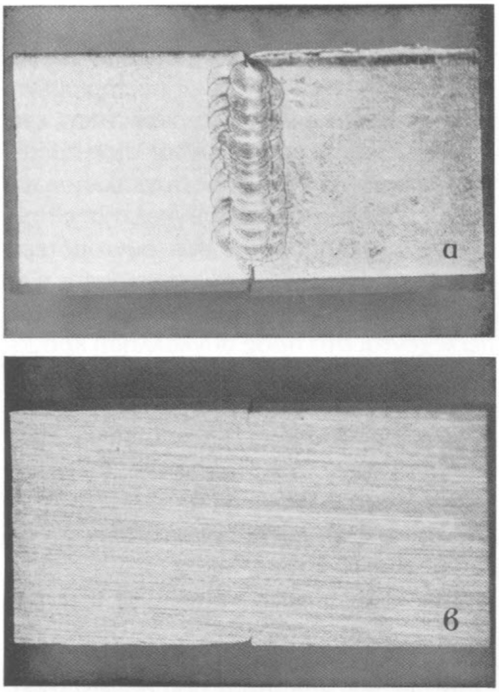
Η μέθοδος αυτή, η οποία πολύ λίγο και με μικρή επιτυχία χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν, επανήλθε στο προσκήνιο με την εφαρμογή στην οδοντοτεχνική των ακτίνων Laser (Εικ. 16.4.).

Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα της σύντηξης με ακτίνες Laser είναι, ότι η συγκόλληση γίνεται κατ' ευθείαν πάνω στο εκμαγείο εργασίας, χωρίς να χρειάζεται μεταφορά και εγκιβωτισμός σε πυρόχωμα των προς συγκόλληση τμημάτων.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, να παρακάμπτονται στάδια εργασίας που περικλείουν κινδύνους ανακριβειών της συγκολλημένης εργασίας.

Η σύντηξη των κραμάτων ευγενών μετάλλων με ακτίνες Laser υπερέχει σε αντοχή από τις συνηθισμένες συγκολλήσεις (0,7 - 0,9 kN/mm^2 έναντι περίπου 0,3 kN/mm^2).

Ένα άλλο προτέρημα της συγκόλλησης με ακτίνες Laser, είναι ότι η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στα τμήματα που συντήκονται είναι τόσο αμελητέα, που η συγκόλληση μπορεί να γίνει και σε προσθετικές εργασίες με έτοιμη την ακρυλική επικάλυψη. Τέλος, ο ελάχιστος χρόνος που απαιτείται για τη συγκόλληση με τη χρησιμοποίηση ακτίνων Laser, αποτελεί ένα ακόμα πλεονέκτημα της μεθόδου.



Εικ. 16.4. Επιφάνεια κραμάτων μετά από σύντηξη με ακτίνες Laser α. πριν και β. μετά τη λείανση (Hofmann).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Anderson J.N.: Applied dental materials, ed. 5, Oxford, Blackwell Scientific Publications, chapter 15, **1976**.

Craig G. Robert.: Restorative dental materials, sixth edition, C.V. Mosby Company St. Louis. Toronto. London, **1980**.

Crowell W.S.: Dental gold solders. In A.S.M. metals handbook, Cleveland, American Society for Metals, p. 1104, **1948**.

Degussa - Brief Nr. 34.: Über das Löten, **1962**, Nr. 40: 9, **1969**, Über den Einfluss der Löt - Einbettmasse auf die Passgenauigkeit von Brücken.

Hofmann J.: Die dentale Laserschweisstechnik

Ein Erfahrungsbericht. D.L., 7:1221, **1992**.

Καφούσιας Κ. Ν.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984**.

Knischewsi / Rau.: Werkstoffkunde: Metalle, Verlag Neuer Merkur GmbH, München **1981**.

Loebich O.: Über das Löten, Zahntechnik 5: 196, **1952**.

Loebich O.: Theorie und Praxis des Lötens von Edelmetallen, Dtsch. Goldschmiede - Ztg. 54: 590, **1956**, 55: 60, **1957**.

Mebs R.W. and Roeser W.F.: Solders and soldering, National Bureau of Standards Circular No. 492. Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, **1950**.

Meyer F.S.: The elimination of distortion during soldering, J. Prosthet. Dent. 9: 441, **1959**.

Phillips R.W.: Skinner's Science of Dental Materials, Seventh Edition, W.B. Saunders Company. Philadelphia. London, Toronto **1973**.

Rasmussen EJ. Goodkind RJ. and Gerberich W.W.: An investigation of tensile strenght of dental solder Joints J. Prosth. Den. 41: 418, **1979**.

Ryge G: Dental Soldering procedures. Dental clinics of North America, Symposium on Dental Materials, Philadelphia, WB Saunders Co, pp. 747 - 757, **1958**.

Schatz J.: Die metallurgischen Vorgänge zwischen Hart lot und Grundwerkstoffen und Folgerungen für die lotgerechte Konstruktion, Schweissen und Schneiden 9: 522, **1957**.

Σταθόπουλος Α. Απ.: Μελέτη των ευτηκτικών κραμάτων του χρυσού και πιθανή χρήση τους στην οδοντιατρική. Διατριβή επί διδακτορία. Αθήνα **1979**.

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισιάνος, Αθήνα **1988**.

Steinman R.R.: Warpage produced by soldering with dental solders and gold alloys, J. Prosthet. Dent. 4:384, **1954**.

Taylor N.O. and Teamer C.K.: Gold solders for dental use, J. Dent.Res. 28: 219, **1954**.

Van Benthem H., Predel B., Vahl J.: Zum Verdampfungswerhalten von Metallen bei Laserbestrahlung. Z. Metallkunde 69: 121, **1978**.

Van Benthem H., Vahl J.: Vorteile des Laserschweissens von Dentallegierungen. Ein neuer Weg in der Dentalen Technologie. "dental labor" 26: 1903, **1978,** mit Nachtrag in "dental labor" 27: 209, **1979.**

17. Ηλεκτροχημική συμπεριφορά μετάλλων - κραμάτων

17.1. Αγωγοί ηλεκτρικού ρεύματος - ηλεκτρολύτες

Το ηλεκτρικό ρεύμα περνάει μέσα από ουσίες που λέγονται αγωγοί. Αντίθετα, δεν περνάει μέσα από τους μονωτές. Οι ουσίες που άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, δηλαδή οι αγωγοί, διακρίνονται σε:

α) Αγωγούς πρώτου είδους

Σ' αυτούς ανήκουν τα μέταλλα και τα κράματα. Κύριο χαρακτηριστικό των αγωγών πρώτου είδους είναι, ότι η δίοδος του ηλεκτρικού ρεύματος από μέσα τους δεν προκαλεί αλλοίωση στη σύστασή τους.

β) Αγωγούς δεύτερου είδους ή ιοντικούς αγωγούς

Σ' αυτούς ανήκουν όλα τα διαλύματα των ηλεκτρολυτών. Κύριο χαρακτηριστικό τους είναι, ότι η δίοδος ηλεκτρικού ρεύματος μέσα απ' αυτούς προκαλεί αλλοιώσεις στη φύση τους.

Στους ηλεκτρολύτες ανήκουν τα οξέα, οι βάσεις και τα άλατα. Οι ουσίες αυτές, όταν διαλυθούν σε νερό, διίστανται σε θετικά και αρνητικά ιόντα. Έτσι, το αλάτι ($NaCl$) διαλυόμενο σε νερό, διίσταται σε ιόντα νατρίου, θετικά φορτισμένα (Na^+) και σε ιόντα χλωρίου, αρνητικά φορτισμένα (Cl^-). Κατά τον ίδιο τρόπο, το οξεικό οξύ (CH_3COOH) διαλυόμενο σε νερό, διίσταται σε κατιόντα υδρογόνου (H^+)* και σε ανιόντα $(CH_3COO)^-$. Υπάρχει όμως διαφορά μεταξύ $NaCl$ και CH_3COOH. Το $NaCl$ διαλυόμενο, διίσταται πλήρως σε Na^+ και Cl^-, ενώ το CH_3COOH μόνον εν μέρει. Δηλαδή, το διάλυμα του οξεικού οξέος περιέχει CH_3COO^- και H^+, αλλά και ολόκληρα μόρια CH_3COOH.

Τα σώματα που διίστανται πλήρως, όπως το $NaCl$, λέγονται ισχυροί ηλεκτρολύτες, ενώ τα σώματα που διίστανται εν μέρει, όπως το CH_3COOH λέγονται ασθενείς ηλεκτρολύτες.

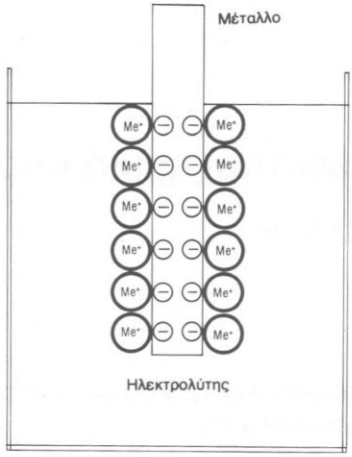
Η διάδοση του ηλεκτρικού ρεύματος στους αγωγούς δεύτερου είδους ή στα διαλύματά τους, συνδέεται με τη μεταφορά των ιόντων. Τα θετικά κατιόντα πορεύονται προς την αρνητική κάθοδο και τα αρνητικά ανιόντα, προς τη θετική άνοδο.

---

* Θερμοδυναμικά δε δικαιολογείται η ύπαρξη του H^+, αλλά του H_3O^+, δηλαδή του υδροξωνίου. Για λόγους απλότητας όμως θα το συμβολίζουμε με H^+.

17.2. Ηλεκτροδιαλυτική τάση - ηλεκτροχημικό δυναμικό - ηλεκτροστατική διπλοστιβάδα

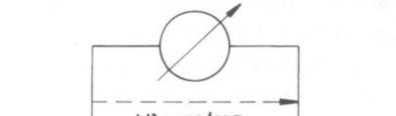
Εάν ένας αγωγός πρώτου είδους (μέταλλο ή κράμα) εμβαπτιστεί μέσα σε αγωγό δεύτερου είδους (δηλαδή σε ιοντικό διάλυμα ηλεκτρολύτη), τότε ο αγωγός πρώτου είδους τείνει να αποδώσει στο διάλυμα ιόντα θετικά (μετάλλου), ενώ ο ίδιος κρατάει ισάριθμα ηλεκτρόνια και φορτίζεται αρνητικά σε σχέση με το διάλυμα (το οποίο λόγω των ιόντων έχει φορτιστεί θετικά).
Η δύναμη, που ωθεί το μέταλλο ή το κράμα να δώσει στο διάλυμα ιόντα θετικά φορτισμένα, λέγεται ηλεκτροδιαλυτική τάση. Το δυναμικό που αναπτύσσεται μεταξύ μετάλλου και διαλύματος, λέγεται ηλεκτροχημικό δυναμικό. Το μέταλλο ή το κράμα περιβάλλεται από θετικά φορτισμένα ιόντα, τα οποία, μαζί με τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν σ' αυτό, σχηματίζουν γύρω του μια διπλοστιβάδα, η οποία ονομάζεται ηλεκτροστατική διπλοστιβάδα ή διπλοστιβάδα του Helmholz (Εικ. 17.1.).



Εικ. 17.1. Ηλεκτροστατική διπλοστιβάδα.

17.3. Γαλβανικό στοιχείο

Τα φαινόμενα που εκδηλώνονται σε μια ηλεκτροχημική διαδικασία, γίνονται αντιληπτά με την παρακολούθηση της λειτουργίας ενός γαλβανικού στοιχείου.
Στο στοιχείο Daniell, που φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 17.2., μια ταινία ψευδαργύρου βυθίζεται σε διάλυμα θειικού ψευδαργύρου και μια ταινία χαλκού σε διάλυμα θειικού χαλκού.
Οι δύο ηλεκτρολύτες είναι χωρισμένοι μεταξύ τους, με ένα πορώδες διάφραγμα. Όσο τα δύο ηλεκτρόδια δεν είναι ενωμένα μεταξύ τους με μεταλλικό αγωγό, καμιά αλλαγή δεν παρατηρείται στην επιφάνειά



Εικ. 17.2. Στοιχείο Daniell.

τους. Όταν, όμως, υπάρξει σύνδεση, το ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου βαθμιαία διαλύεται, ενώ στο ηλεκτρόδιο του χαλκού επικάθεται μεταλλικός χαλκός. Ταυτόχρονα, εμφανίζεται ροή ηλεκτρικού ρεύματος, η οποία διαπιστώνεται μ' ένα αμπερόμετρο που παρεμβάλλεται μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Στο στοιχείο του Daniell μόνον τα θετικά φορτισμένα ιόντα μπορούν να διαπεράσουν το διαχωριστικό τοίχωμα των δύο ηλεκτρολυτών και όχι τα ηλεκτρόνια.

Από την ταινία του ψευδαργύρου αποσπώνται ιόντα ψευδαργύρου, αφήνοντας αντίστοιχα ηλεκτρόνια στο μέταλλο. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να πάνε μόνο μέχρι τη διαχωριστική επιφάνεια μετάλλου – διαλύματος, οπότε φορτίζουν την επιφάνεια του μετάλλου αρνητικά. Χάρη σ' αυτή τη φόρτιση, τα θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα δεν μπορούν να διαχυθούν στο διάλυμα. Μ' αυτό τον τρόπο, στη διεπιφάνεια δημιουργείται μια ηλεκτρικά φορτισμένη διπλοστιβάδα, όμοια μ' έναν πυκνωτή. Στην επιφάνεια του μετάλλου βρίσκονται τα ηλεκτρόνια. Προς την πλευρά του διαλύματος, σε επαφή με την ίδια επιφάνεια, βρίσκονται τα κατιόντα.

Όσο λιγότερο ευγενές είναι ένα μέταλλο, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του να δημιουργεί θετικά φορτισμένα ιόντα και τόσο υψηλότερη είναι η αρνητική του φόρτιση. Για κάθε μέταλλο, δημιουργείται στη διπλοστιβάδα μια ισορροπία, την οποία χαρακτηρίζουμε σαν δυναμικό ισορροπίας για τον εκάστοτε συνδυασμό ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη (δυναμικό ισορροπίας).

Η δημιουργία της διπλοστιβάδας στο ηλεκτρόδιο του χαλκού του στοιχείου Daniell γίνεται διαφορετικά: Σε επαφή με τη μεταλλική επιφάνεια του χαλκού, υπάρχουν θετικά φορτισμένα ιόντα χαλκού, ενώ η αρνητική στιβάδα, η οποία στρέφεται προς το διάλυμα, σχηματίζεται από SO_4^{--}. Στα δύο αυτά είδη ιόντων διασπάται ο θειικός χαλκός, κατά τη διάλυσή του στο νερό.

Εάν στο στοιχείο Daniell, τα δύο ηλεκτρόδια ενωθούν με μεταλλικό αγωγό, τότε ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του ψευδαργύρου (που έχει περισσότερα ηλεκτρόνια), οδεύουν, δια μέσου του αγωγού, στο ηλεκτρόδιο του χαλκού (που έχει λιγότερα ηλεκτρόνια) και ενώνονται εκεί με τα ιόντα του χαλκού προς μεταλλικό χαλκό.

Τα ιόντα ψευδαργύρου της διπλοστιβάδας, μπορούν τώρα να διαχυθούν στο διάλυμα, με αποτέλεσμα να διαταράσσεται η ισορροπία στα ηλεκτρόδια. Οι δυνάμεις όμως, οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία της διπλοστιβάδας, εξακολουθούν να επιδρούν πάνω στα ηλεκτρόδια.

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται, ώσπου να διαλυθεί τελείως το ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου ή να αποτεθεί όλος ο Cu^{++} στο ηλεκτρόδιο του Cu.

Η διαφορά δυναμικού, που υπάρχει μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, μπορεί εύκολα να μετρηθεί με ένα βολτόμετρο, εφοδιασμένο με υψηλή εσωτερική αντίσταση*. Μ' αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται, κατά τη μέτρηση, η αφαίρεση ελάχιστης ποσότητας ρεύματος από τα ηλεκτρόδια.

17.4. Πρότυπο δυναμικό και ηλεκτροδιακή σειρά των μετάλλων

Αν μετρήσουμε τη διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, από τα οποία το ένα εμφανίζει σταθερό δυναμικό, καθορίζουμε

* Οι απόλυτες τιμές των δυναμικών ισορροπίας των δύο ηλεκτροδίων δεν μπορούν να προσδιοριστούν επακριβώς.

μια σχετική τιμή για το δυναμικό του άλλου ηλεκτροδίου. Αν το ηλεκτρόδιο με το σταθερό δυναμικό, το οποίο ονομάζουμε ηλεκτρόδιο αναφοράς, είναι πάντοτε το ίδιο, οι τιμές που παίρνουμε κατά τη μέτρηση των διαφόρων μετάλλων, είναι μεταξύ τους συγκρίσιμες.

Σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς καθορίζεται διεθνώς το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, του οποίου το δυναμικό έχει αυθαίρετα θεωρηθεί ίσο με μηδέν*.

Επειδή το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου είναι πολύ ευαίσθητο στην παραμικρή αλλαγή των πειραματικών συνθηκών, χρησιμοποιούνται συνήθως άλλα ηλεκτρόδια αναφοράς, όπως π.χ. το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα, στο οποίο υδράργυρος βρίσκεται σε επαφή με στερεό καλομέλανα και με ένα διάλυμα χλωριούχου καλίου, που έχει σταθερή συγκέντρωση σε ιόντα υδραργύρου (κορεσμένο).

Ανάλογα με την πυκνότητα του χρησιμοποιούμενου διαλύματος KCl, τα ηλεκτρόδια του καλομέλανα χαρακτηρίζονται σαν N/10 κανονικά, N κανονικά ή κορεσμένα ηλεκτρόδια. Η κανονικότητα N (Normality) ενός διαλύματος, καθορίζει πόσα γραμμοϊσοδύναμα διαλυμένης ουσίας περιέχονται σε 1 lt διαλύματος. Διάλυμα 1N= 1gr-eq (γραμμοϊσοδύναμο) διαλυμένης ουσίας σε 1 lt διαλύματος.

Τα δυναμικά των ηλεκτροδίων του καλομέλανα είναι ευγενέστερα απ' αυτά του ηλεκτροδίου του υδρογόνου και φτάνουν σε -338.0, -286.4, -250.3 mV. Τα ηλεκτρόδια του καλομέλανα κατασκευάζονται εύκολα και εμφανίζουν ικανοποιητική σταθερότητα δυναμικού.

Για να μπορούμε να συγκρίνουμε την προδιάθεση των μετάλλων για οξείδωση, μετράμε το δυναμικό τους μέσα σε διαλύματα που περιέχουν 1 mol των αντίστοιχων ιόντων σ' ένα λίτρο. Τα δυναμικά αυτά, σε σχέση με το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, ονομάζουμε πρότυπα δυναμικά.

Εάν ταξινομήσουμε τα μεμονωμένα μέταλλα κατά αυξανόμενο πρότυπο δυναμικό, παίρνουμε την ηλεκροδιακή σειρά των μετάλλων. Στον πίνακα 17.1. βρίσκονται τα πρότυπα δυναμικά μιας σειράς μετάλλων, που χρησιμοποιούνται συνήθως στα οδοντιατρικά κράματα.

Ο διαχωρισμός των μετάλλων σε «ευγενή» και «μη ευγενή», που συνήθως χρησιμοποιείται, δεν είναι ακριβής. Η ηλεκτροδιακή σειρά επιτρέπει μια πιο ακριβή διαβάθμιση. Σ' αυτή, μπορεί κάποιος να διαβάσει ποιά μέταλλα διαλύονται με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και ποιά είναι ανθεκτικά απέναντι σε μη οξειδωτικά οξέα.

Επίσης, μπορεί κανένας να δει ποιό μέταλλο μπορεί να κατακρημνίσει ένα άλλο στα διαλύματα αλάτων τους (π.χ. $2Ag^{+} + Cu \rightarrow Cu^{++} + 2Ag$).

Από τη θέση που έχουν δύο μέταλλα στην ηλεκτροδιακή σειρά, φαίνεται ποιό από τα δύο, κατά την κατασκευή ενός στοιχείου, δρα σαν άνοδος, δηλαδή διαλύεται και ποιό δρα σαν κάθοδος. Το μέταλλο που βρίσκεται υψηλότερα – που έχει δηλαδή λιγότερο «ευγενές» δυναμικό – σχηματίζει την άνοδο, ενώ το μέταλλο που βρίσκεται χαμηλότερα – δηλαδή εκείνο που έχει «ευγενέστερο» δυναμικό – σχηματίζει την κάθοδο.

* Ηλεκτρόδιο υδρογόνου = φύλλο πλατίνας που περιβάλλεται μονίμως από αέριο υδρογόνο. Όλα τα μέταλλα, που τα άτομά τους αποδίδουν ευκολότερα ηλεκτρόνια, απ' ότι τα άτομα υδρογόνου, είναι αγενέστερα από το υδρογόνο, διαθέτουν αρνητικό δυναμικό και στέλνουν στο διάλυμα κατιόντα.

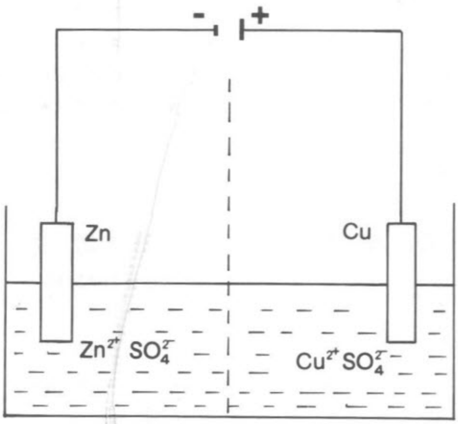
Πίνακας 17.1. Ηλεκτροδιακή σειρά των χημικών στοιχείων στους 25°C.

Ηλεκτρόδιο	Εξεταζόμενη δράση	E_0 (Volts)
Li/Li^+	$Li - e \rightarrow Li^+$	+3,024
Rb/Rb^+	$RB - e \rightarrow Rb^+$	+2,9259
K/K^+	$K - e \rightarrow K^+$	+2,9241
Cs/Cs^+	$Cs - e \rightarrow Cs^+$	+2,923
Ca/Ca^{2+}	$Ca - 2e \rightarrow Ca^{2+}$	+2,763
Na/Na^+	$Na - e \rightarrow Na^+$	+2,7146
Mg/Mg^{2+} (18° C)	$Mg - 2e \rightarrow Mg^{2+}$	+1,866
Al/Al^{3+}	$Al - 3e \rightarrow Al^{2+}$	+1,69
Zn/Zn^{2+}	$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$	+0,7611
Cr/Cr^{2+}	$Cr - 2e \rightarrow Cr^{2+}$	+0,6
Ga/Ga^{3+}	$Ga - 3e \rightarrow Ga^{3+}$	+0,52
Cr/Cr^{3+}	$Cr - 3e \rightarrow Cr^{3+}$	+0,5
Fe/Fe^{2+}	$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$	+0,441
Cd/Cd^{2+}	$Cd - 2e \rightarrow Cd^{2+}$	+0,4021
Tl/Tl^+	$Tl - e \rightarrow Tl^+$	+0,3385
Co/Co^{2+}	$Co - 2e \rightarrow Co^{2+}$	+0,268
Ni/Ni^{2+}	$Ni - 2e \rightarrow Ni^{2+}$	+0,236
Sn/Sn^{2+}	$Sn - 2e \rightarrow Sn^{2+}$	+0,1406
Pb/Pb^{2+}	$Pb - 2e \rightarrow Pb^{2+}$	+0,1264
H_2/H_3O^+	$H_2 + 2H_2O - 2e \rightarrow 2H_3O^+$	*0,0000
Cu/Cu^{2+}	$Cu - 2e \rightarrow Cu^{2+}$	−0,3441
S/S^{2-}	$8S^{2-} - 16e \rightarrow S_8$	−0,48
I_2/I^-	$2I^- - 2e \rightarrow I_2$	−0,5362
Te/Te^{4+}	$Te - 4e \rightarrow Te^{4+}$	−0,5682
Hg/Hg_2^{2+}	$2Hg - 2e \rightarrow Hg_2^{2+}$	−0,7986
Ag/Ag^+	$Ag - e \rightarrow Ag^+$	−0,7990
Br_2/Br^-	$2Br^- - 2e \rightarrow Br_2$	−1,0659
O_2/OH^-	$4OH^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O$	−1,23
Cl_2/Cl^-	$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$	−1,3583
Au/Au^{3+}	$Au - 3e \rightarrow Au^{3+}$	−1,36
F_2/F^-	$2F^- - 2e \rightarrow F_2$	−2,85

17.5. Ηλεκτρόλυση

Σε προηγούμενο κεφάλαιο εξετάστηκε η δυνατότητα δημιουργίας ηλεκτρικού ρεύματος, μέσω μιας χημικής αντίδρασης (γαλβανικό στοιχείο). Όμως, είναι δυνατό να συμβεί και το αντίστροφο φαινόμενο, δηλαδή με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος να συμβεί μια χημική αντίδραση.
Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ηλεκτρόλυση.
Στην εικόνα 17.3. φαίνεται η διάταξη του γνωστού γαλβανικού στοιχείου, με ψευδάργυρο εμβαπτισμένο σε διάλυμα θειικού ψευδαργύρου και χαλκό εμβαπτισμένο σε θειικό χαλκό και μια μεμβράνη να χωρίζει τους δύο χώρους.
Εάν το σύστημα αυτό λειτουργήσει σαν γαλβανικό στοιχείο, αρνητικός πόλος θα είναι ο ψευδάργυρος (Zn) και θετικός ο χαλκός (Cu). Ο Zn διαλύεται προς Zn^{++} και ο διαλυμένος χαλκός Cu^{++} αποτίθεται στο στερεό χαλκό. Ηλεκτρόνια φεύγουν από το ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου και πηγαίνουν στο ηλεκτρόδιο του χακλού, ενώ μέσω της μεμβράνης, ιόντα SO_4^{2-} πηγαίνουν από το χώρο του χαλκού στο χώρο του ψευδαργύρου.
Εάν, όμως, ο ψευδάργυρος συνδεθεί με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος και ο Cu με το θετικό πόλο, αρχίζει η λειτουργία της ηλεκτρόλυσης. Ιόντα ψευδαργύρου (Zn^{2+}) πηγαίνουν στο ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου, που παίζει το ρόλο αρνητικού πόλου, παίρνουν δύο ηλεκτρόνια από το στερεό ψευδάργυρο και αποτίθενται εκεί. Θειικά ιόντα (SO_4^{2-}) πηγαίνουν και αποφορτίζονται στο θετικό πόλο, δηλαδή στο ηλεκτρόδιο του χαλκού, όπου ενώνονται με ένα άτομο χαλκού και ξαναγυρίζουν έπειτα στο διάλυμα. Έτσι, το διάλυμα εμπλουτίζεται σε ιόντα χαλκού (Cu^{2+}). Θειικά ιόντα περνούν τη μεμβράνη από το χώρο του ψευδαργύρου στο χώρο του χαλκού.
Είναι φανερό, ότι κατά την ηλεκτρόλυση αποτίθεται ψευδάργυρος, ενώ διαλύεται χαλκός, συμβαίνει δηλαδή η αντίστροφη διαδικασία από εκείνη του γαλβανικού στοιχείου.
Το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης, μεταξύ άλλων, χρησιμεύει:

α) Για το διαχωρισμό μετάλλων.
β) Για τη δημιουργία μεταλλικών επικαλύψεων (επιμεταλλώσεις).
γ) Για την ηλεκτρολυτική στίλβωση μεταλλικών επιφανειών.



Εικ. 17.3. Η ηλεκτρόλυση σαν αντίστοιχο φαινόμενο του γαλβανικού στοιχείου.

17.6. Διάβρωση

Σαν διάβρωση χαρακτηρίζεται κάθε ηλεκτροχημική ή χημική αλλοίωση, στην επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων, που οδηγεί σε απώλεια υλικού.
Με τη λέξη «αλλοίωση», εννοούμε κάθε

μετατροπή του μετάλλου ή του κράματος από την αρχική του μορφή. Έτσι, αλλοίωση είναι η διάλυση του μετάλλου ή του κράματος σε διαβρωτικό περιβάλλον ή ο σχηματισμός οξειδίου ή άλατος πάνω στην επιφάνειά του.

Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι αυθόρμητο. Όλα τα μέταλλα, εκτός από τον υδράργυρο, το χρυσό, την πλατίνα και μερικές φορές το χαλκό, βρίσκονται στη φύση με τη μορφή ενώσεων, δηλαδή οξειδίων ή αλάτων. Αυτό σημαίνει, ότι η φυσιολογική μορφή τους είναι το οξείδιο ή το άλας. Με αναγωγικές δράσεις που πραγματοποιούνται με προσφορά ενέργειας, παίρνουμε τα μέταλλα από τις ενώσεις τους. Έτσι, τα μέταλλα έχουν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια από τις ενώσεις τους. Σύμφωνα, όμως, με το 2ο θερμοδυναμικό νόμο, τα συστήματα τείνουν προς την ελάχιστη εσωτερική ενέργεια. Αυτό επιτυγχάνεται με οξειδωτικές δράσεις. Εάν, μάλιστα, το περιβάλλον το επιτρέπει, σχηματίζουν τις αρχικές ενώσεις των μεταλλευμάτων. Αυτή η διαδικασία αποτελεί το φαινόμενο της διάβρωσης.

Επομένως στη διάβρωση, κύρια δράση είναι η οξείδωση, με απομάκρυνση ηλεκτρονίων από το μέταλλο. Το ίδιο συμβαίνει με τα κράματα.

Η διάβρωση χαρακτηρίζεται συνήθως ως εκβιασμένη, όταν πραγματοποιείται σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον και ως αυθόρμητη, όταν πραγματοποιείται σε ήπιο διαβρωτικό περιβάλλον. Όμως, δεν υπάρχει καμιά ποιοτική διαφορά μεταξύ της αυθόρμητης και της εκβιασμένης διάβρωσης.

17.6.1. Είδη διάβρωσης

Τα διάφορα είδη διάβρωσης κατατάσσονται ως εξής:

1. Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (General Corrosion):

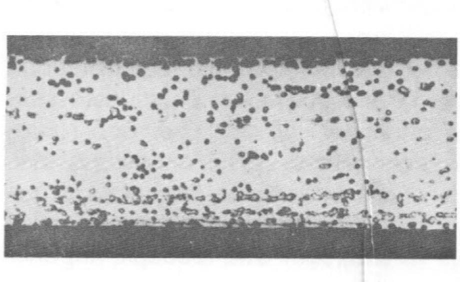
Έτσι ονομάζεται η διάβρωση, που δημιουργεί στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος ένα ομοιόμορφο – περίπου ισόπαχο – στρώμα προϊόντος διάβρωσης ή προκαλεί μια περίπου ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας.

2. Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting Corrosion):

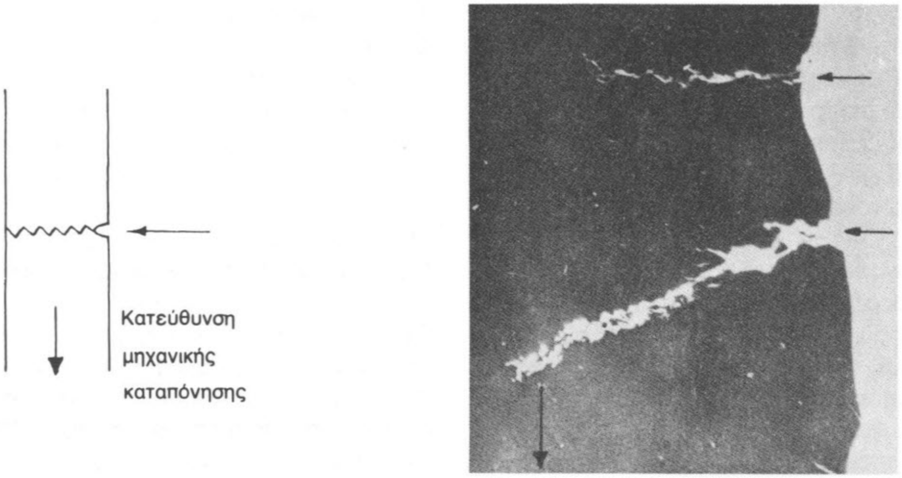
Πρόκειται για εκλεκτικό, τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης (Εικ. 17.4.).

3. Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση (Stress Corrosion Cracking):

Το είδος αυτό της διάβρωσης έχει τα πιο εντυπωσιακά αποτελέσματα, γιατί οδηγεί σε εξαιρετικά μεγάλες καταστροφές, ενώ η απώλεια υλικού είναι πραγματικά πολύ μικρή. Όταν, από διάβρωση με βελονισμούς ή από μηχανικές κακώσεις, δημιουργηθεί εσοχή (Εικ. 17.5.) στην επιφάνεια ενός μηχανικά καταπονούμενου υλικού, μπορεί να συμβεί ψαθυρή θραύση ολόκληρου τμήματος, ακόμα και αν η μηχανική καταπόνηση είναι μικρότερη από το 10% του φορτίου θραύσης του τμήματος αυτού. Δηλαδή, αν το φορτίο θραύσης ενός υλικού είναι π.χ. 50 kg/mm^2, μπορεί να πραγματοποιηθεί θραύση και για φόρτιση κάτω από 5 kg/mm^2.



Εικ. 17.4. Διάβρωση με βελονισμούς.

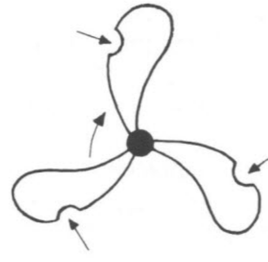


Εικ. 17.5. Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση (Σκουλικίδης).

Ακόμα και στην περίπτωση που η εσοχή δημιουργείται μηχανικά, χρειάζεται διαβρωτικό περιβάλλον, προκειμένου να πραγματοποιηθεί θραύση. Σ' αυτό το σημείο, βρίσκεται η διαφορά της θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, από τη θραύση μετά από «κόπωση», η οποία δε χρειάζεται διαβρωτικό περιβάλλον. Ακόμη στη θραύση από «κόπωση» απαιτείται συνήθως εναλασσόμενη μηχανική καταπόνηση και μεγαλύτερη φόρτιση.

4. Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση (Cavitation erosion).

Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι καθαρά μηχανικό και οδηγεί σε δημιουργία εσοχών, σπηλαίων και κρατήρων από τοπική εξάχνωση υλικού, λόγω υποπίεσης (Εικ. 17.6.). Είναι δυνατόν να ξεχωρίσουμε περισσότερα είδη διάβρωσης, όλα όμως μπορούν να υπαχθούν στις τέσσερις παραπάνω κατηγορίες.



Εικ. 17.6. Συνθήκες εμφάνισης μηχανικής σπηλαιώδους διάβρωσης (Σκουλικίδης).

17.6.2. Η διάβρωση από θερμοδυναμική άποψη

Τα μέταλλα βρίσκονται σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη, από τις φυσικές τους ενώσεις. Έτσι, σύμφωνα με το 2ο θερμοδυναμικό νόμο, τείνουν να υποβαθμιστούν ε-

νεργειακά, σχηματίζοντας τις ενώσεις που υπάρχουν στη φύση. Για να είναι θερμοδυναμικά δυνατή μια τέτοια δράση, θα πρέπει η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (ΔG) της δράσης, να είναι αρνητική. Πραγματικά, η μετάπτωση των μετάλλων στα οξείδιά τους, είναι μια δράση με αρνητική μεταβολή ελεύθερης ενέργειας. Η τάση των μετάλλων προς ενεργειακή υποβάθμιση είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (κατ' απόλυτη τιμή).

Πρώτος ο Wagner δέχτηκε – και στη συνέχεια αποδείχτηκε και από άλλους ερευνητές – ότι μεταξύ του μετάλλου ή του κράματος και του διαβρωτικού περιβάλλοντος (είτε υγρό είναι, είτε αέριο) αποκαθίσταται αυτόματα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου. Το γαλβανικό στοιχείο έχει σαν αρνητικό πόλο το μέταλλο ή το κράμα και θετικό πόλο το διαβρωτικό περιβάλλον (Εικ. 17.7.). Μεταξύ του δυναμικού του γαλβανικού στοιχείου Ε και της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας ΔG, ισχύει η σχέση: $E_δ$=-ΔG/neF, όπου F= σταθερά Faraday και ne = αριθμός ανταλασσόμενων ηλεκτρονίων.

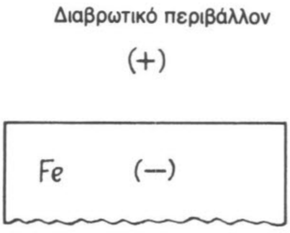
Σύμφωνα με τα παραπάνω, υπάρχουν δύο μεγέθη για την εκτίμηση της προδιάθεσης των μετάλλων και κραμάτων για διάβρωση:

1ο. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG. Το μέγεθος αυτό είναι κατάλληλο για θεωρητικούς υπολογισμούς.

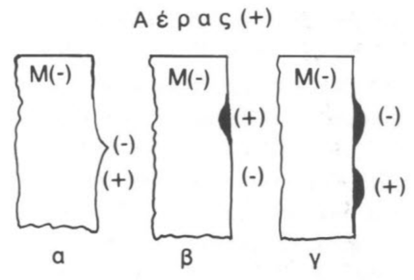
2ο. Το δυναμικό διάβρωσης $E_δ$. Το μέγεθος αυτό είναι εύκολο, τόσο να μετρηθεί πειραματικά, όσο και να υπολογιστεί θεωρητικά (μέσω ΔG).

Από υπολογισμούς που έχουν γίνει, τα δυναμικά διάβρωσης των καθαρών μετάλλων, στον αέρα, σε συνήθη θερμοκρασία και απουσία υγρασίας, βρέθηκαν να κυμαίνονται μεταξύ 250 και 350 mV. Τα δυναμικά, όμως, που μετρήθηκαν σε συνήθη μέταλλα βρέθηκαν να κυμαίνονται μεταξύ 320 και 450 mV. Οι διαφορές που υπήρχαν, εξηγήθηκαν με την παραδοχή του σχηματισμού «τοπικών γαλβανικών στοιχείων». Η εικόνα 17.8. δείχνει τρεις τέτοιες περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση, το τοπικό γαλβανικό στοιχείο σχηματίζεται λόγω γεωμετρικής προεξοχής της επιφάνειας. Στη δεύτερη, λόγω πρόσμιξης μη μεταλλικής (το ίδιο μπορεί να γίνει και με μεταλλική πρόσμιξη, από πιο καθοδικό μέταλλο) και στην τρίτη, λόγω οξειδίων διαφορετικής δομής (το ίδιο μπορεί να συμβεί και λόγω απόθεσης λίπους στην επιφάνεια του μετάλλου).

Τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία επηρεάζουν



Εικ. 17.7. Το γαλβανικό στοιχείο μεταξύ μετάλλου και διαβρωτικού περιβάλλοντος, κατά Wagner.



Εικ. 17.8. Τοπικά γαλβανικά στοιχεία, λόγω: α) αταξίας δομής, β) μη μεταλλικής ακαθαρσίας και γ) οξειδίων διαφορετικής δομής.

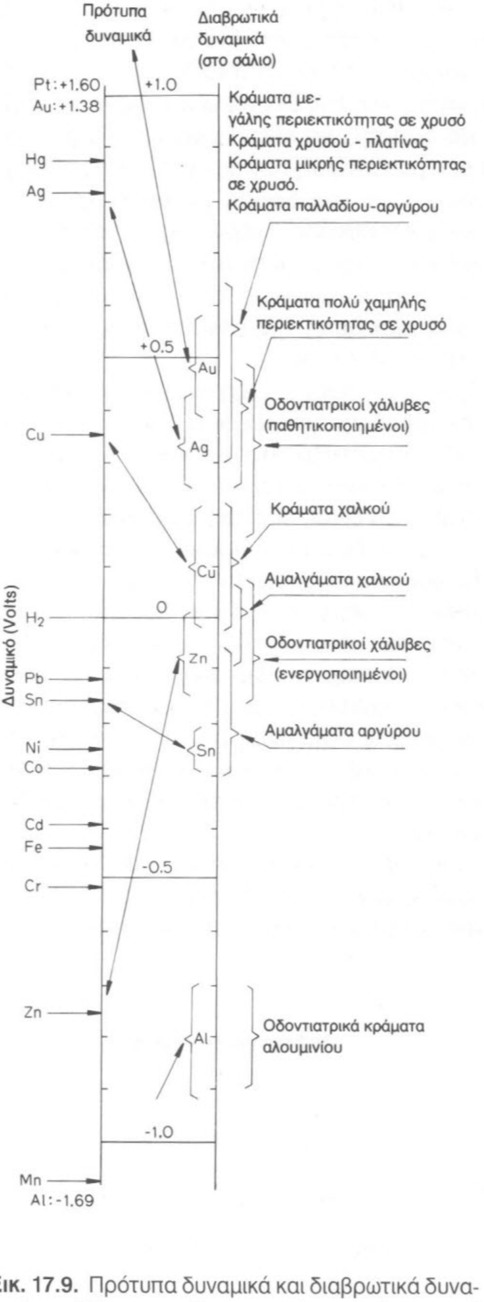
το συνολικό δυναμικό διάβρωσης και, μάλιστα, το αυξάνουν. Επομένως, το δυναμικό διάβρωσης που προκύπτει από θεωρητικό υπολογισμό, είναι μικρής αξίας και αντί γι' αυτό πρέπει να χρησιμοποιείται το πραγματικό, που προκύπτει απ' ευθείας από τη μέτρηση.

Όπως μετράμε τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ενός ηλεκτροδίου (μετάλλου) και ενός δεύτερου με σταθερό δυναμικό (ηλεκτρόδιο υδρογόνου), προκειμένου να καθορίσουμε το πρότυπο δυναμικό ενός μετάλλου, έτσι μπορούμε να μετρήσουμε και τα δυναμικά μετάλλων ή κραμάτων σε διαλύματα ηλεκτρολυτών που δεν περιέχουν ιόντα των αλάτων τους, όπως π.χ. στο σάλιο ή υποκατάστατα του σάλιου. Το δυναμικό που μετράμε σ' αυτή την περίπτωση, καλείται διαβρωτικό δυναμικό και βρίσκεται πλησιέστερα στις καθημερινές συνθήκες.

Η δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων, εξαρτάται από τις επεξεργασίες που έχει υποστεί το μέταλλο ή το κράμα, όπως π.χ. επιφανειακές επεξεργασίες, θερμικές κατεργασίες κ.λπ. Είναι λοιπόν δυνατόν, με την κατάλληλη επεξεργασία, να περιοριστούν τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία στο ελάχιστο.

Η εκλεκτική προδιάθεση των μετάλλων ή των κραμάτων σε διάβρωση εξαρτάται από το δυναμικό διάβρωσης. Όσο μεγαλύτερο είναι το δυναμικό, τόσο μεγαλύτερη είναι και η προδιάθεση για διάβρωση.

Στην εικόνα 17.9. δίνονται τα πρότυπα δυναμικά και τα διαβρωτικά δυναμικά διαφόρων μετάλλων και οδοντιατρικών κραμάτων. Θα πρέπει, όμως, να τονιστεί, ότι η τελική συμπεριφορά ενός μετάλλου ή κράματος, δεν εξαρτάται μόνο από την τιμή του δυναμικού διάβρωσης, αλλά και από άλλους παράγοντες, οι οποίοι θα εξεταστούν στο επόμενο κεφάλαιο.



Εικ. 17.9. Πρότυπα δυναμικά και διαβρωτικά δυναμικά μετάλλων και οδοντιατρικών κραμάτων κατά Stegemann.

17.6.3. Η διάβρωση από άποψη χημικής κινητικής

Η θερμοδυναμική διερεύνηση της διάβρωσης, οδήγησε στην κατανόηση των αιτίων της δημιουργίας του γαλβανικού στοιχείου. Επίσης, καθόρισε την προδιάθεση ενός μετάλλου ή κράματος για διάβρωση σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον. Τις λεπτομέρειες, όμως, του τρόπου με τον οποίο διαβρώνεται ένα μέταλλο ή κράμα, διερευνά η χημική κινητική.

Ο Wagner έδωσε μια πιο συγκεκριμένη εικόνα του γαλβανικού στοιχείου διάβρωσης. Στην εικόνα 17.10. φαίνεται ένα γαλβανικό στοιχείο διάβρωσης.

Το διαβρωνόμενο μέταλλο είναι ο σίδηρος και διαβρωτικό περιβάλλον ο ατμοσφαιρικός αέρας. Η λειτουργία του γαλβανικού στοιχείου έχει ως εξής: Ιόντα σιδήρου Fe^{2+} (από αυτά που βρίσκονται σε παραπλεγματικές θέσεις) οδεύουν από τον αρνητικό πόλο (μέταλλο) προς το θετικό πόλο (διαβρωτικό περιβάλλον).

Για λόγους ηλεκτροουδετερότητας, μαζί τους, προς το θετικό πόλο, οδεύουν δύο ηλεκτρόνια. Δηλαδή, το γαλβανικό στοιχείο διάβρωσης είναι ένα εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο.

Τα ιόντα του μετάλλου, που φτάνουν στη διεπιφάνεια μετάλλου - διαβρωτικού περιβάλλοντος, συναντούν ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) και σχηματίζουν με αυτά οξείδιο του σιδήρου. Έτσι, σχηματίζεται στην επιφάνεια του μετάλλου ένα συνεχώς αυξανόμενο, με τον ίδιο τρόπο, προϊόν διάβρωσης.

Εφ' όσον σχηματιστεί προϊόν διάβρωσης, πρέπει τα ιόντα του μετάλλου και τα ηλεκτρόνια να διαπεράσουν το στρώμα του προϊόντος διάβρωσης και να φτάσουν στη διεπιφάνεια οξειδίου - αέρα, όπου θα σχηματίσουν νέο οξείδιο.

Ο Wagner, με μια σειρά από ηλεκτροχημικούς συλλογισμούς, προσπάθησε να περιγράψει τη χρονική εξέλιξη της διάβρωσης και κατέληξε τελικά στον ακόλουθο τύπο:

$\Psi^2 = k.t$

όπου Ψ = το πάχος ή το βάρος του προϊόντος διάβρωσης

k = σταθερά ταχύτητας

t = χρόνος

Στη συνέχεια, προσδιόρισε και τη σταθερά ταχύτητας k:

$$k = \frac{2 \cdot E_\delta \cdot \mu_e \cdot \mu^+ \cdot u \cdot V_m}{ne \cdot F}$$

όπου:

E_δ = δυναμικό διάβρωσης

μ_e = αριθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων

μ^+ = αριθμός μεταφοράς θετικών ιόντων

u = αγωγιμότητα προϊόντος διάβρωσης

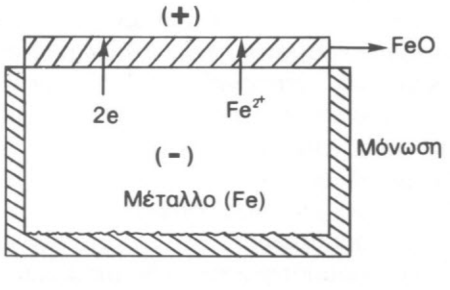
Vm = μοριακός όγκος προϊόντος διάβρωσης

ne = αριθμός ανταλασσόμενων ηλεκτρονίων

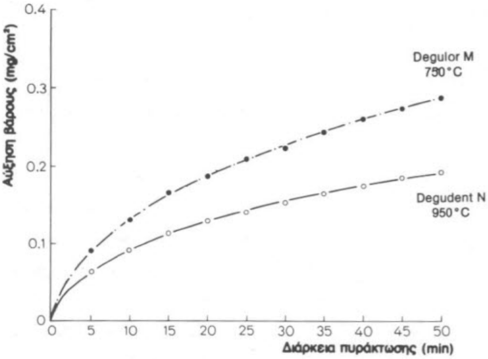
F = σταθερά Faraday (96500 Cb/mol).

Η χρονική εξέλιξη της διάβρωσης είναι λοιπόν παραβολική.

Στην εικόνα 17.11. φαίνεται η χρονική πορεία της διάβρωσης δύο οδοντιατρικών κραμάτων στον αέρα, σύμφωνα με τον τύπο του Wagner. Είναι λοιπόν φανερό, ότι όσο το πάχος του προϊόντος της διάβρωσης αυξάνεται, τόσο η ταχύτητα της διά-



Εικ. 17.10. Λειτουργία γαλβανικού στοιχείου διάβρωσης.



Εικ. 17.11. Η χρονική πορεία της οξείδωσης κραμάτων χρυσού, κατά την πυράκτωση στον αέρα. (Eichner).

βρωσης μειώνεται, γιατί η αντίσταση στη μετακίνηση των ιόντων και των ηλεκτρονίων αυξάνει. Επίσης, είναι φανερή και η επίδραση του είδους του προϊόντος διάβρωσης, μια και η σταθερά ταχύτητας επηρεάζεται άμεσα από το μοριακό όγκο Vm του προϊόντος.

Ο μηχανισμός που προαναφέρθηκε ισχύει για την ομοιόμορφη διάβρωση, τη διάβρωση με βελονισμούς και τη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, με μόνη εξαίρεση την περίπτωση που το σχηματιζόμενο προϊόν διάβρωσης διαλύεται στο διαβρωτικό περιβάλλον (δηλαδή, η ταχύτητα σχηματισμού του είναι μικρότερη από την ταχύτητα διάλυσής του). Στην περίπτωση αυτή, ισχύει η χρονική εξέλιξη που δίνεται από τους τύπους:

$\Psi = k.t$ ή $\log \Psi = k.t$

και η σταθερά k είναι συνάρτηση του συντελεστή διάχυσης και της προσαρτημένης στιβάδας. Η διάβρωση είναι χημικής φύσης.

17.6.4. Γαλβανική διάβρωση

Εάν δύο διαφορετικά μέταλλα ή κράματα, που βρίσκονται σ' ένα διαβρωτικό περιβάλλον, έρθουν σε αγώγιμη επαφή, δημιουργείται ένα γαλβανικό στοιχείο. Το μέταλλο ή το κράμα με το μεγαλύτερο δυναμικό διάβρωσης, αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου και διαβρώνεται με πολύ μεγαλύτερη ταχύτητα, από ότι διαβρώνεται χωρίς την αγώγιμη επαφή. Το μέταλλο ή το κράμα με το μικρότερο δυναμικό διάβρωσης, αποτελεί το θετικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου και διαβρώνεται με πολύ μικρότερη ταχύτητα, απ' ότι χωρίς την αγώγιμη επαφή. Η διάβρωση αυτής της μορφής ονομάζεται γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση.

Μια συνηθισμένη περίπτωση σχηματισμού γαλβανικού στοιχείου στη στοματική κοιλότητα, είναι η επαφή κράματος χρυσού και αμαλγάματος. Η περίπτωση αυτή περιγράφεται λεπτομερώς σε επόμενο κεφάλαιο. Μπορεί, όμως, να τονιστεί από τώρα, ότι η επαφή των δύο αυτών κραμάτων πρέπει να παρεμποδίζεται με την παρεμβολή μονωτικού υλικού. Η αγώγιμη επαφή των δύο κραμάτων μέσα από τους ιστούς του σώματος είναι αμελητέα, επειδή οι ιστοί εμφανίζουν μεγάλη αντίσταση.

Διαφορά δυναμικού δημιουργείται όχι μόνο με την επαφή δύο διαφορετικών κραμάτων, αλλά και με την επαφή δύο τμημάτων του ίδιου κράματος, που έχουν υποστεί διαφορετική κατεργασία. Στην εικόνα 17.12. φαίνεται η περίπτωση της δημιουργίας ενός γαλβανικού στοιχείου, μεταξύ ενός μετάλλου ή κράματος, που έχει υποστεί «εν ψυχρώ παραμόρφωση» και ενός χωρίς παραμόρφωση. Επειδή κατά την «εν ψυχρώ παραμόρφωση» ενός μετάλλου ή κράματος, μετατοπίζονται πολλά ιόντα από



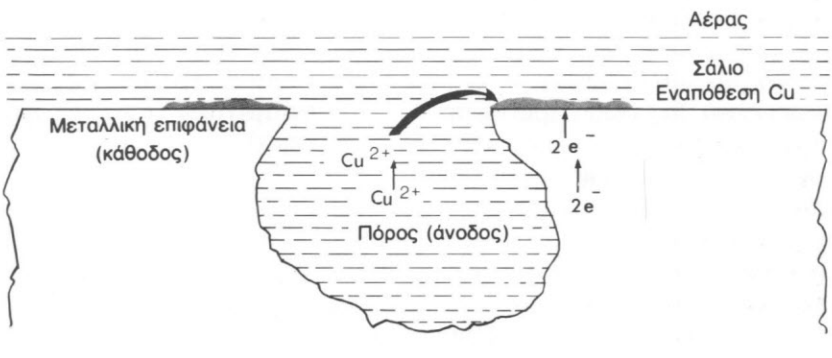
Εικ. 17.12. Δημιουργία γαλβανικού στοιχείου μεταξύ ενός μετάλλου που έχει υποστεί εν ψυχρώ παραμόρφωση και ενός χωρίς παραμόρφωση. (Knischewski/Rau).

τις κανονικές τους θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα, το «εν ψυχρώ παραμορφωμένο» μέταλλο ή κράμα εμφανίζει υψηλότερη ενεργειακή στάθμη και επομένως μεγαλύτερη ηλεκτροδιαλυτική τάση. Έτσι, αυτό αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου και διαλύεται πιο γρήγορα.

Επομένως, μεταξύ ενός μετάλλου που έχει υποστεί εν ψυχρώ παραμόρφωση και του ίδιου μετάλλου χωρίς παραμόρφωση, είναι δυνατή η δημιουργία γαλβανικού στοιχείου, το οποίο μάλιστα μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη διάλυση του εν ψυχρώ παραμορφωμένου μετάλλου.

Μεταξύ των περιοχών ενός μετάλλου που περιβάλλονται από αρκετό οξυγόνο και των περιοχών του ίδιου μετάλλου με έλλειψη οξυγόνου, είναι δυνατό να δημιουργηθεί γαλβανικό στοιχείο, το οποίο ονομάζεται γαλβανικό στοιχείο διαφορικού αερισμού. Οι θέσεις που αερίζονται ικανοποιητικά αποτελούν την κάθοδο, ενώ οι θέσεις με κακό αερισμό αποτελούν την άνοδο (Εικ. 17.13.).

Γαλβανικά στοιχεία διαφορικού αερισμού μπορούν να δημιουργηθούν π.χ. σε τυχόν πόρους που υπάρχουν στην επιφάνεια του μετάλλου, σε σχισμές μεταξύ μετάλλου και ακρυλικού, στο σημείο εξόδου ενός αγκίστρου από το ακρυλικό μιας μερικής οδοντοστοιχίας, καθώς και μεταξύ του τμήματος της στεφάνης που εισέρχεται στην ουλοδοντική σχισμή και του υπόλοιπου τμήματος. Επίσης, πόροι και ρωγμές στην εσωτερική επιφάνεια των τηλεσκοπικών



Εικ. 17.13. Τρόπος λειτουργίας ενός γαλβανικού στοιχείου διαφορικού αερισμού. (Knischewski/Rau).

στεφανών, μπορούν να λειτουργήσουν σαν άνοδοι.

Στις σχισμές και τις κοιλότητες, ο αέρας μπαίνει με δυσκολία, γιατί είναι γεμάτες με σάλιο. Επιπλέον, κατά τη διάσπαση των οργανικών ουσιών και κατά το μεταβολισμό των βακτηριδίων της στοματικής κοιλότητας, δαπανάται οξυγόνο, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η περιεκτικότητα του σάλιου σε οξυγόνο.

17.6.5. Μορφές εμφάνισης της διάβρωσης στην οδοντιατρική

Οι μορφές με τις οποίες εμφανίζεται η διάβρωση στις χυτές προσθετικές εργασίες είναι:

1. Ομοιόμορφη προσβολή: Κατ' αυτήν, όλη η επιφάνεια προσβάλλεται ομοιόμορφα. Η ομοιόμορφη διάβρωση οφείλεται κυρίως σε χημική προσβολή (οξείδωση, δημιουργία σουλφιδίων), η οποία αλλάζει το χρώμα της επιφάνειας. Τα επιφανειακά αυτά στρώματα απομακρύνονται, κατά κανόνα, εύκολα με μηχανικά ή χημικά μέσα. Κατά την ομοιόμορφη προσβολή, το αντικείμενο δεν αλλοιώνεται ουσιαστικά. Τα επιφανειακά οξείδια ή σουλφίδια, αν παραμείνουν στην επιφάνεια του χυτού και δεν απομακρυνθούν πριν από την τοποθέτησή του στο στόμα, μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία γαλβανικών στοιχείων.

Εάν η επιφανειακή διάβρωση εμφανιστεί σαν συνέπεια μεγάλης ηλεκτροδιαλυτικής τάσης, η δημιουργία γαλβανικού στοιχείου μπορεί να εξασθενήσει το αντικείμενο μέχρι να το αχρηστεύσει, ενώ τα μεταλλικά ιόντα που κυκλοφορούν στο σάλιο μπορούν να επιδράσουν στη γεύση, να επιφέρουν αλλαγή του χρώματος άλλων μεταλλικών εργασιών, καθώς και να προκαλέσουν παθολογικές καταστάσεις, όπως π.χ. φλεγμονές του βλεννογόνου του στόματος, του στομάχου, των εντέρων και των νεύρων ή και ασθένειες των νεφρών.

2. Εκλεκτική προσβολή: Κατά την εκλεκτική προσβολή θίγονται κατά κανόνα, τα λιγότερο «ευγενή» στοιχεία του κράματος (π.χ. ο χαλκός στα χρυσοκράματα), με αποτέλεσμα την αλλαγή της σύστασης του κράματος. Η αλλαγή αυτή συνεπάγεται και μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων του κράματος.

3. Προσβολή κατά μήκος των ορίων των κόκκων (περικρυσταλλική προσβολή): Η περιοχή στα όρια των κόκκων είναι «λιγότερο ευγενής» από ότι το εσωτερικό των κόκκων και γι' αυτό προσβάλλεται πιο γρήγορα. Κατά το είδος αυτό προσβολής, τα κράματα γίνονται ψαθυρά και μειώνεται η πλαστικότητα και η αντοχή τους.

4. Προσβολή με τη μορφή βελονισμών: Η προσβολή του υλικού γίνεται, στις περιπτώσεις αυτές, σε πολύ περιορισμένες περιοχές. Οι μικροί, συνήθως επιφανειακοί πόροι, με τους οποίους γίνεται ορατή η διάβρωση, διευρύνονται σε βάθος.

5. Διάβρωση σχισμών: Εμφανίζεται κυρίως σε ανομοιομορφίες της επιφάνειας, όπως σε αναδιπλώσεις, εγκοπές και πόρους.

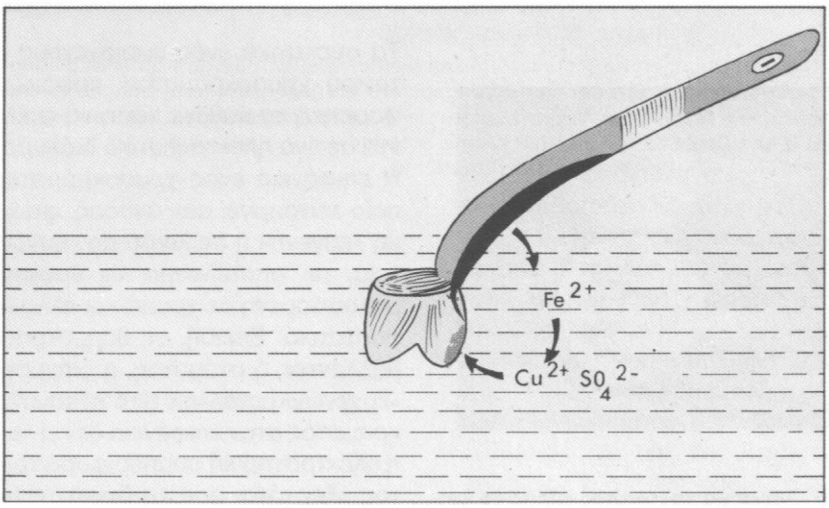
6. Διάβρωση τάσης: Εμφανίζεται μόνο σε μέταλλα ή κράματα που έχουν υποστεί εν ψυχρώ παραμόρφωση.

17.7. Αλλαγή χρώματος μετάλλων - κραμάτων στο στόμα (Tarnish)

Τα διάφορα μέταλλα και κράματα που τοποθετούνται στο στόμα, εμφανίζουν μερικές φορές αλλαγή του αρχικού τους χρώματος. Η αλλαγή αυτή χρώματος, οφείλεται σε εναποθέσεις στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος που μπορεί να προέρχονται π.χ. από φάρμακα, από καπνό

τσιγάρου ή από τη δημιουργία γαλβανικών ρευμάτων. Οι εναποθέσεις των ξένων σωμάτων γίνονται ευκολότερα σε αδρές (ανώμαλες), κακά στιλβωμένες επιφάνειες. Οι κυριώτερες ξένες ουσίες που μεταχρωματίζουν τα διάφορα μέταλλα και κράματα, είναι τα οξείδια, τα υδροξείδια και τα σουλφίδια. Τα δημιουργούμενα οξείδια και σουλφίδια έχουν άλλοτε λιγότερο και άλλοτε περισσότερο σκοτεινό χρώμα, που αποκλίνει από το χρώμα του κράματος. Η αλλαγή του χρώματος είναι ανάλογη με τη χημική σύνθεση και το πάχος του στρώματος που επικάθεται. Η αλλαγή του χρώματος (θάμπωμα), αποτελεί το πρώτο ορατό στάδιο της διάβρωσης και είναι συνήθως αποτέλεσμα της δημιουργίας γαλβανικών στοιχείων. Στα γαλβανικά στοιχεία, τα «μη ευγενή» συστατικά διαλύονται (άνοδος) και καθιζάνουν στις περιοχές με τα «ευγενέστερα» συστατικά, οι οποίες παίζουν το ρόλο της καθόδου. Στις περιοχές αυτές σχηματίζεται ένα στρώμα από λιγότερο ευγενή μέταλλα, το οποίο αλλάζει το χρώμα του κράματος.

Όταν π.χ. βυθίσουμε μια προσθετική εργασία σε ένα οξύ, συγκρατώντας την με μια μεταλλική λαβίδα, από τη λαβίδα διαλύονται κατιόντα σιδήρου, τα οποία εκτοπίζουν από το διάλυμα τα υπάρχοντα ιόντα χαλκού. Τα ιόντα χαλκού που εκτοπίζονται, σχηματίζουν πάνω στην επιφάνεια του κράματος ένα λεπτότατο επίστρωμα (Εικ. 17.14.). Εάν το επίστρωμα αυτό δεν απομακρυνθεί τελείως κατά τη στίλβωση της εργασίας και παραμείνει μέσα σε πόρους του κράματος, τότε μετατρέπεται, μέσα στο στόμα, σε σκοτεινόχρωμο σουλφίδιο του χαλκού και αλλοιώνει το χρώμα της πρόσθεσης. Για το λόγο αυτό, δεν πρέπει το βούτηγμα του χυτού σε οξύ να γίνεται με μεταλλική λαβίδα. Κατάλληλες γι' αυτή τη δουλειά είναι λαβίδες από χαλαζία ή από ακρυλικό. Ακόμα σωστότερος, είναι ο καθαρισμός του χυτού μέσα σε κάψες από πορσελάνη ή σε ειδικές συσκευές που δεν επιτρέπουν την επαφή του με μεταλλικά αντικείμενα, κατά τον καθαρισμό μέσα στο



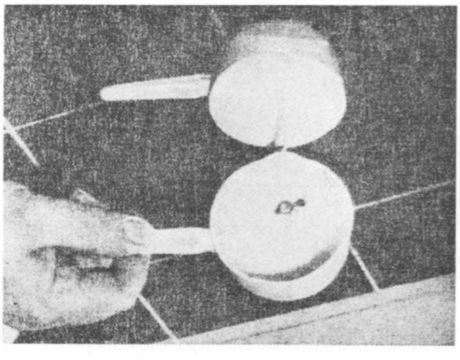
Εικ. 17.14. Αλλαγή χρώματος μιας στεφάνης μετά από εμβύθιση σε οξύ.

οξύ. (Εικ. 17.15., 17.16.).
Κάτι που επίσης πρέπει να αποφεύγεται, είναι το βάπτισμα (σβήσιμο) του πυρακτωμένου χυτού σε οινόπνευμα. Το οξείδιο του χαλκού, που δημιουργείται κατά την πυράκτωση, ανάγεται στην περίπτωση αυτή σε μεταλλικό χαλκό. Η λεπτή επίστρωση χαλκού που δημιουργείται έτσι, δε διαλύεται αργότερα με το οξύ ή διαλύεται ατελώς, με αποτέλεσμα ο χαλκός που παραμένει να οδηγεί, μέσα στο στόμα, σε αλλαγή του χρώματος της πρόσθεσης.
Προκειμένου να αποφεύγουμε, όσο είναι δυνατόν, την αλλαγή χρώματος των διαφόρων μετάλλων και κραμάτων στο στόμα, πρέπει να προσέχουμε τα εξής:

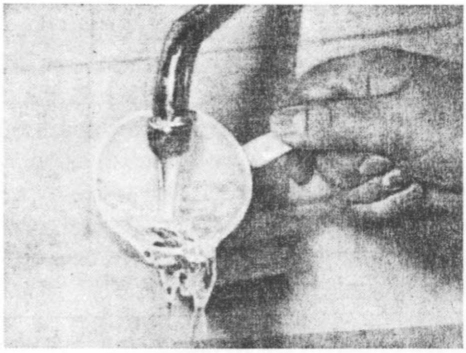
1. Να στιλβώνεται καλά όλη η επιφάνεια της εργασίας.

2. Να μη δημιουργούνται επιφανειακοί πόροι ή ρωγμές.

3. Να ελαττώνονται, με την κατάλληλη επεξεργασία, οι προϋποθέσεις δημιουργίας γαλβανικών στοιχείων.



Εικ. 17.15. Άδειασμα του καυτού οξέος σε μια δεύτερη κάψα από πορσελάνη.



Εικ. 17.16. Ξέπλυμα του χυτού με άφθονο τρεχούμενο νερό.

17.8. Αντοχή οδοντιατρικών κραμάτων στη διάβρωση

17.8.1. Αντοχή χρυσοκραμάτων στη διάβρωση

Τα συστατικά ενός ομοιογενούς οδοντιατρικού χρυσοκράματος, εμφανίζουν διαφορετική το καθένα τάση να στέλνουν ιόντα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα.
Η επιφάνεια ενός χρυσοκράματος, το οποίο λειτουργεί σαν άνοδος, φτωχαίνει σε μη «ευγενή» ή σε λιγότερο «ευγενή» στοιχεία, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται εμπλουτισμένη σε χρυσό και άλλα «ευγενή» συστατικά. Επειδή, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή στόματος, η διάχυση των μη «ευγενών» μετάλλων από το εσωτερικό του κράματος στην επιφάνεια δεν είναι δυνατή, η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του κράματος εξαρτάται από τη δυνατότητα που έχουν τα παραμένοντα στην επιφάνεια «ευ-

γενή» συστατικά να προστατέψουν ή όχι το εσωτερικό του, από μια επιπλέον προσβολή.*

Η προστασία επιτυγχάνεται, όταν ο αριθμός των «ευγενέστερων» ατόμων ανέρχεται σε 50% περίπου, οπότε στο κράμα εγκαθίσταται το δυναμικό των «ευγενέστερων» συστατικών. Στην παραπάνω άποψη βασίζεται η προδιαγραφή Νο 7 της FDI «Για χρυσοκράματα χυτών εργασιών», η οποία σήμερα δεν είναι πια καθοριστική και σύμφωνα με την οποία: «Σ' ένα κράμα της IV ομάδας, η περιεκτικότητα της μάζας σε χρυσό και μέταλλα της ομάδας της πλατίνας πρέπει να είναι το λιγότερο 75%, ενώ στις υπόλοιπες ομάδες πρέπει να είναι ακόμα μεγαλύτερη». Οι ίδιες απαιτήσεις για τη σύνθεση των κραμάτων, αναφέρονται και στη γερμανική προδιαγραφή DIN 13906, «Χρυσοκράματα για χυτά», Αύγουστος 1975, καθώς και στο διεθνές πρότυπο ISO 1562, «Χρυσοκράματα για χυτά», Φεβρουάριος 1978.

Τα κράματα χρυσού - αργύρου και χρυσού - χαλκού δεν προσβάλλονται από το νιτρικό οξύ, όταν η περιεκτικότητα σε άτομα χρυσού είναι μεγαλύτερη από 50%, ενώ όσο η περιεκτικότητα αυτή ελαττώνεται, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα μη «ευγενών» συστατικών διαλύεται. Το όριο αυτό περιεκτικότητας, που ονομάζεται «όριο αντοχής», δεν είναι πια τόσο σαφές σε χρυσοκράματα που σχηματίζουν στερεά διαλύματα αντικατάστασης, με περισσότερα από δύο συστατικά.

Με βάση καμπύλες πόλωσης, στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν σαν άνοδοι χρυσοκράματα, ο H. Gerischer απέδειξε, ότι πάνω από μια ορισμένη περιεκτικότητα σε χρυσό, όλα τα κράματα συμπεριφέρονται περίπου το ίδιο και, μάλιστα, εμφανίζουν όλα την ίδια σχεδόν συμπεριφορά με τον καθαρό χρυσό. Η περιοχή στην οποία εμφανίζεται μια αλλαγή δυναμικού, εξαρτάται, μεταξύ άλλων, και από το είδος του ηλεκτρολύτη (είδος του σάλιου, διατροφή, λήψη φαρμάκων κ.λπ.).

Όπως φαίνεται στην εικόνα 17.9. τα χρυσοκράματα που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική εμφανίζουν όλα το ίδιο περίπου δυναμικό, οπότε φαίνεται απίθανη η δημιουργία ενός στοιχείου διάβρωσης. Η αιτία, λοιπόν, της αλλαγής του χρώματος δεν πρέπει να αναζητηθεί κατ' αρχήν στη σύσταση του κράματος, αλλά να αποδοθεί στην ακατάλληλη επεξεργασία.

Κατά την πήξη των τριμερών κραμάτων Au-Ag-Cu, τα οποία συνηθίζονταν τα προηγούμενα χρόνια, δημιουργούνται σχεδόν πάντοτε κρύσταλλοι κατά επίπεδα, με περιοχές διαφορετικής συγκέντρωσης των συστατικών.

Η περιεκτικότητα σε χαλκό, στην περιφέρεια ενός κρυστάλλου, μπορεί να είναι τόσο αυξημένη σε σχέση με το κέντρο του, ώστε να δημιουργεί κάποια έστω και μικρή διαφορά δυναμικού και, κατά συνέπεια, τοπικό γαλβανικό στοιχείο. Οι πλούσιες σε χαλκό περιοχές δρούν σαν άνοδοι, από τις οποίες διαλύονται ιόντα χαλκού που κατακρημνίζονται στις φτωχότερες σε χαλκό περιοχές, οι οποίες δρούν σαν κάθοδοι. Το λεπτό αυτό στρώμα χαλκού, που έχει συνήθως πάχος μερικών ατόμων, μετατρέπεται στο στόμα, με την επίδραση του σάλιου ή των τροφών, σε οξείδιο ή σουλφίδιο.

Στα κράματα της παραπάνω κατηγορίας, είναι απαραίτητη η ομοιογενοποίηση του

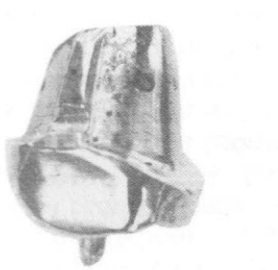
* Νεώτερες έρευνες έχουν αποδείξει, ότι η διάχυση ιόντων από το εσωτερικό του κράματος στη διεπιφάνεια κράματος - διαβρωτικού περιβάλλοντος είναι δυνατή. Το θέμα, όμως, της εκλεκτικής διάβρωσης των χρυσοκραμάτων δεν έχει, μέχρι σήμερα, διερευνηθεί επαρκώς.

χυτού με θερμική κατεργασία, πριν από την τοποθέτησή του στο στόμα. Αντίθετα, σε κράματα που εμφανίζουν λεπτόκοκκη δομή κατά την πήξη τους, περιττεύει η θερμική κατεργασία, γιατί αυτά είναι σχεδόν ομοιογενή. Δεν αναφέρονται, για τα κράματα αυτά, αλλαγές χρωματισμού που οφείλονται σε ανομοιογένεια δομής.

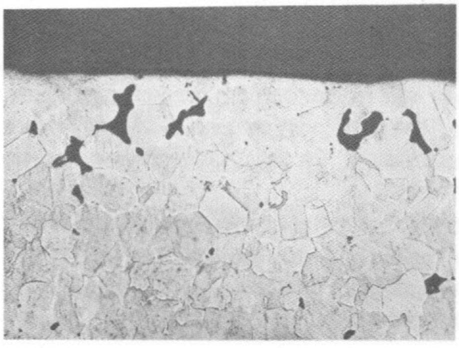
Μια συχνή αιτία αλλαγής χρώματος των προσθετικών εργασιών στο στόμα, είναι ο διαφορικός αερισμός. Η περιοχή π.χ. μιας στεφάνης, η οποία εισδύει μέσα στην ουλοδοντική σχισμή, αερίζεται λιγότερο από ό,τι η περιοχή που βρίσκεται έξω από την ουλοδοντική σχισμή. Στην περιοχή αυτή, είναι δυνατό να δημιουργηθεί γαλβανικό στοιχείο που οφείλεται στο διαφορικό αερισμό, με αποτέλεσμα την αλλαγή του χρώματος της στεφάνης στο όριο της παρυφής των ούλων. Για τον ίδιο λόγο, μπορεί να αλλάξει το χρώμα ενός αγκίστρου που συγκρατείται μέσα σε ακρυλικό, στο σημείο όπου το άγκιστρο βγαίνει από το ακρυλικό. Χρυσές όψεις, τοποθετημένες σε οδοντοστοιχίες ακρυλικού, εμφανίζουν επίσης συχνά αλλαγή χρώματος, που οφείλεται σε γαλβανικό στοιχείο διαφορικού αερισμού.

Πόροι σε χυτές εργασίες ή ρωγμές σε σημεία συγκόλλησης, οδηγούν στη δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων, που οφείλονται σε διαφορικό αερισμό. Η εικόνα 17.17. δείχνει μια τηλεσκοπική στεφάνη που εμφανίζει αλλαγή χρώματος και η εικόνα 17.18. τη δομή της τηλεσκοπικής στεφάνης, όπου φαίνονται καθαρά οι πολυάριθμοι πόροι, οι οποίοι φτάνουν μέχρι την επιφάνεια του χυτού. Το σάλιο που εισδύει στο βάθος αυτών των πόρων, είναι φτωχό σε οξυγόνο, λόγω της διάσπασης των οργανικών ουσιών και της δραστηριότητας των βακτηριδίων που υπάρχουν εκεί. Για το λόγο αυτό, στο βάθος των πόρων δημιουργούνται ανοδικές περιοχές, από τις οποίες διαλύονται τα αγενή συστατικά του κράματος, για να επικαθίσουν έπειτα, σαν λεπτό φιλμ ή υδροξείδιο, στις καλά αεριζόμενες καθοδικές περιοχές του κράματος.

Η τρυγία, η οποία εναποτίθεται στις προσθετικές εργασίες ακριβώς όπως και στα φυσικά δόντια, μπορεί να προκαλέσει αλλαγή στο χρώμα των κραμάτων, εξαιτίας της επικάθησης σ' αυτήν βακτηριδίων ή προϊόντων αποδόμησής τους, καθώς και



Εικ. 17.17. Τηλεσκοπική στεφάνη με αλλαγή χρώματος, που οφείλεται σε επιφανειακούς πόρους. (Eichner).



Εικ. 17.18. Η δομή της τηλεσκοπικής στεφάνης της εικ. 17.17. Μεγέθυνση150 x (Eichner).

τροφών ή ποτών και πίσσας από τον καπνό των τσιγάρων. Κάτω από αυτές τις οργανικές εναποθέσεις είναι επίσης δυνατόν να διαβρωθεί το κράμα, λόγω διαφορικού αερισμού.

Μια άλλη αιτία δημιουργίας γαλβανικού στοιχείου, είναι η περίπτωση των οδοντικών εμφράξεων, οι οποίες βρίσκονται σε επαφή με δύο διαφορετικούς ηλεκτρολύτες: με το σάλιο στην επιφάνειά τους και με την οδοντίνη και το οδοντινικό υγρό, στη βάση τους.

Το σάλιο και το οδοντινικό υγρό συνδέονται μεταξύ τους με αγώγιμο τρόπο, μέσω των ούλων. Έτσι, η επιφάνεια της έμφραξης μπορεί να δράσει σαν άνοδος ή σαν κάθοδος.

Σε διάφορες ερευνητικές εργασίες, έχει υπολογιστεί η ένταση του ρεύματος που αναπτύσσεται στην περίπτωση των χρυσεμφράξεων. Οι μέσες τιμές, στις οποίες κατέληξαν, ήταν, ανάλογα με την κατεύθυνση του ρεύματος, 0,30 και 0,22 μικροαμπέρ. Το γαλβανικό αυτό στοιχείο, όμως, σύντομα εξασθενεί, λόγω φαινομένων πόλωσης. Αυτός είναι και ο λόγος που δεν εμφανίζονται σημαντικές αλλαγές χρώματος, κατά τη δημιουργία τέτοιων γαλβανικών στοιχείων.

Ο P. Weikart περιέγραψε πρώτος μια ιδιαίτερη αιτία αλλαγής χρώματος προσθετικών εργασιών, η οποία οφείλεται σε ενώσεις του κυανίου, που υπάρχουν σε ορισμένα είδη φαγητών και ποτών, καθώς και σε ροδανιούχες ενώσεις που υπάρχουν σχεδόν πάντοτε στο σάλιο.

Τόσο οι κυανιούχες, όσο και οι ροδανιούχες ενώσεις μπορούν, με την παρουσία αέρα, να διαλύσουν το χρυσό σχηματίζοντας σύμπλοκα άλατα. Από τα διαλύματα αυτά, τα οποία περιέχουν χρυσό σε μονοσθενή μορφή, μπορεί να κατακρημνιστεί χρυσός και να δημιουργηθεί ένα σύμπλοκο άλας τρισθενούς χρυσού.

17.8.2. Αντοχή κραμάτων αργύρου - παλλαδίου στη διάβρωση

Οι έρευνες για τη διάβρωση των κραμάτων αργύρου - παλλαδίου έχουν αυξηθεί τα τελευταία χρόνια. Ο N.K. Sarkar και οι συνεργάτες του, εξέτασαν την in vitro διάβρωση άργυρο - παλλαδιούχων κραμάτων σε διάλυμα 1% NaCl και διαπίστωσαν, ότι η πλούσια σε άργυρο φάση των κραμάτων αυτών, αφ' ενός προσβάλλεται ελάχιστα και αφ' ετέρου η αντοχή τους στη διάβρωση αυξάνει με την προσθήκη Au, ενώ ελαττώνεται με την προσθήκη Cu. Με μακροχρόνια in vitro και in vivo πειράματα πάνω σε κράματα Ag-Pd-Au-Cu, διαπίστωσαν επίσης, ότι από τη διάβρωση προσβάλλονται οι μεσομεταλλικές φάσεις των κραμάτων αυτών, οι οποίες προκύπτουν είτε από μικροδιαφορισμό κατά την πήξη τους, είτε από κατακρημνίσματα.

Σε μια συστηματική μελέτη της αντοχής στη διάβρωση των κραμάτων Ag-Pd σε σχέση με τη σύνθεσή τους, άλλοι ερευνητές (N. Kafoussias et al) διαπίστωσαν, ότι η ύπαρξη χρυσού στα κράματα αυτά αυξάνει την αντοχή στη διάβρωση. Εν τούτοις, κράματα με μικρή ή καθόλου περιεκτικότητα σε χρυσό εμφανίζουν επίσης αξιόλογη αντοχή στη διάβρωση. Όσο, όμως, η περιεκτικότητα του χρυσού ελαττώνεται, τόσο τα κράματα γίνονται πιο ευπαθή σε τυχόν λάθη, που γίνονται κατά την επεξεργασία τους.

Σε μια άλλη εργασία εξετάστηκε η αντοχή στη διάβρωση κραμάτων Ag-Pd, Ag-Pd-Au, Ag-Pd-In και Ag-Pd-Sn σε 1% NaCl. Και σ' αυτή την εργασία διαπιστώθηκε, ότι η μητρική φάση των κραμάτων Ag-Pd ή Ag-Pd-Au έχει καλή αντοχή στη διάβρωση. Αντίθετα, οι μεσομεταλλικές ενώσεις Ag-Sn ή Ag-Pd-Sn ή Ag-Pd-In έχουν πολύ περιορισμένη αντοχή στη διάβρωση. Στην ίδια εργασία εξετάστηκαν τα προϊόντα της διάβρωσης,

που δημιουργήθηκαν πάνω στην επιφάνεια των κραμάτων.

Στα κράματα Ag-Pd ή Ag-Pd-Au βρέθηκαν δύο στρώματα προϊόντων διάβρωσης. Το εξωτερικό στρώμα συνίστατο από AgCl, ενώ το εσωτερικό από πορώδες Pd. Οι πόροι του Pd ήταν γεμάτοι από AgCl.

Στα κράματα Ag-Pd-Sn βρέθηκε μόνο ένα στρώμα προϊόντων διάβρωσης, αποτελούμενο από Ag, Sn και Cl. Σε κράματα Ag-Pd-In βρέθηκαν τρία αλλεπάλληλα στρώματα, τα οποία όμως δεν κατορθώθηκε να αναλυθούν χημικά.

Θα πρέπει να τονιστεί, ότι η έρευνα σχετικά με την αντοχή των κραμάτων Ag-Pd στη διάβρωση, δεν έχει φτάσει μέχρι σήμερα σε ικανοποιητικό επίπεδο. Είναι, όμως, γενικά παραδεκτό, ότι τα κράματα αυτής της κατηγορίας είναι πιο ευαίσθητα στον τρόπο της κατεργασίας τους, από ότι τα χρυσοκράματα. Γι' αυτό, η επεξεργασία τους πρέπει να ακολουθεί πιστά τις οδηγίες του κατασκευαστή. Επομένως, ο οδοντογιατρός πρέπει να είναι επιφυλακτικός στη χρήση αυτών των κραμάτων και να ενημερώνεται συνεχώς για τις τρέχουσες εξελίξεις της έρευνας.

17.8.3. Συμπεριφορά του αμαλγάματος στη διάβρωση

Τα αμαλγάματα αργύρου - κασσιτέρου, που ανταποκρίνονται στη διεθνή προδιαγραφή ISO 1559 (Αύγουστος 1977) αποτελούνται, μετά από τη σκλήρυνση, από τρία κυρίως είδη κρυστάλλων. Τους κρυστάλλους που δημιουργούνται κατά την αντίδραση των ρινισμάτων με τον υδράργυρο [Ag_3Hg_4 (=γ_1)], τους κρυστάλλους κασσιτέρου-υδραργύρου (=γ_2) και τα υπολείμματα του κράματος αργύρου-κασσιτέρου [Ag_3Sn(=γ)]. Όπως είναι επόμενο, η ανομοιογένεια της δομής του αμαλγάματος προσφέρεται για τη δημιουργία γαλβανικών στοιχείων. Η φάση με τη μεγαλύτερη ποσότητα κασσιτέρου (γ_2), έχει αποδειχτεί το λιγότερο «ευγενές» και πιο επιδεκτικό στη διάβρωση συστατικό του αμαλγάματος.

Το δυναμικό των αμαλγαμάτων αργύρου-κασσίτερου δεν εξαρτάται από την περιεκτικότητα των ρινισμάτων σε άργυρο, γιατί καθορίζεται από τη φάση κασσίτερου - υδράργυρου. Επειδή όμως, η ποσότητα της ένωσης κασσιτέρου είναι περίπου τρείς φορές μεγαλύτερη στα ρινίσματα που περιέχουν 50% άργυρο, από ό,τι στα ρινίσματα που περιέχουν 65-70% άργυρο, τα φαινόμενα της διάβρωσης είναι περισσότερο έντονα στα αμαλγάματα της πρώτης κατηγορίας.

Ένας ακόμα λόγος για την πιο έντονη διάβρωση των αμαλγαμάτων της πρώτης κατηγορίας είναι, ότι σ' αυτά οι ενώσεις κασσιτέρου-υδραργύρου έρχονται συχνά σε επαφή μεταξύ τους, ενώ σε εκείνα της δεύτερης κατηγορίας βρίσκονται απομονωμένες μέσα στη δομή του αμαλγάματος.

Μεταξύ μιας έμφραξης από αμάλγαμα και των τοιχωμάτων της κοιλότητας, υπάρχει πάντοτε μια σχισμή (περιεμφρακτικός χώρος), προσιτή στα υγρά του στόματος, η οποία δημιουργεί τις προϋποθέσεις ενός γαλβανικού στοιχείου διαφορικού αερισμού.

Η συμπεριφορά των αμαλγαμάτων στη διάβρωση, πρέπει να βελτιώνεται σημαντικά στις περιπτώσεις που δεν έχουμε γ_2 φάση κατά τη σκλήρυνση. Περιεκτικότητα σε χαλκό περίπου 15%, οδηγεί σε μια ισορροπία των φάσεων με αναμενόμενα τα εξής είδη κρυστάλλων: Ag_3Sn (γ_o), Ag_3Hg_4 (γ_1), CuSn (ε), Cu_6Sn_5 (η).

Αμαλγάματα χαλκού, αποτελούμενα από 35% περίπου χαλκό και 65% περίπου υ-

δράργυρο, παρουσιάζουν έντονη διάβρωση, γι' αυτό και η χρησιμοποίησή τους είναι περιορισμένη.

17.8.4. Γαλβανικό στοιχείο επαφής χρυσοκράματος - αμαλγάματος

Μεταξύ χρυσοκραμάτων και αμαλγαμάτων αργύρου, υπάρχουν σημαντικές διαφορές δυναμικού (Εικ. 17.9.). Όταν τα δύο υλικά βρίσκονται σε επαφή μόνιμα ή παροδικά, μπορεί να δημιουργηθεί ένα αρκετά σταθερό γαλβανικό στοιχείο. Το αμάλγαμα αποτελεί, στην περίπτωση αυτή, την άνοδο από την οποία διαλύονται ιόντα κασσιτέρου και, ανάλογα με τη σύνθεση του αμαλγάματος, ιόντα χαλκού, αργύρου και ψευδαργύρου. Απ' αυτά, τα λιγότερα ευγενή ιόντα του ψευδαργύρου παραμένουν στο σάλιο, ενώ τα ιόντα του χαλκού και του κασσίτερου επικάθονται στο χρυσό (κάθοδος).

Ο R. Marxkors προσδιόρισε τα διαβρωτικά δυναμικά του χρυσού και διαφόρων αμαλγαμάτων, χρησιμοποιώντας σαν ηλεκτρολύτη το διάλυμα Beckmanns. Τα ηλεκτρόδια χρυσού εμφάνισαν (σε αναφορά προς ημιστοιχείο υδρογόνου) δυναμικά από +270 μέχρι -350 mV, ενώ τα ηλεκτρόδια αμαλγάματος από 0 μέχρι +50 mV.

Κατά τη ροή του ρεύματος, τα δυναμικά συγκλίνουν, λόγω φαινομένων πόλωσης. Το δυναμικό της ανόδου γίνεται «ευγενέστερο», της καθόδου «αγενέστερο». Η ισορροπία αυτή διαταράσσεται, όταν η επιφάνεια του αμαλγάματος ή του χρυσού υποστεί μηχανική επεξεργασία (αποτριβή, θραύση κ.λπ.).

Αυτό συμβαίνει στα αμαλγάματα, κατά τη λειτουργία της μάσησης ή κατά το βούρτσισμα, με αποτέλεσμα όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή με χρυσοκράματα, να δημιουργείται ένα συνεχώς ανανεούμενο γαλβανικό στοιχείο διάβρωσης.

Αν και τα ρεύματα που μετρήθηκαν από τον R.Marxkors είναι πολύ ασθενή και διατηρούνται κάθε φορά για ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα, μπορούν στο σύνολό τους να προκαλέσουν, σε μερικές εβδομάδες, την επικάθηση σε ορισμένες καθοδικές περιοχές ενός επιστρώματος πάχους 1 περίπου μm.

Μια τέτοια επικάθηση επηρεάζει, εκτός των άλλων, σημαντικά την αισθητική εμφάνιση των χρυσοκραμάτων.

Γι' αυτό, τα αμαλγάματα δεν πρέπει να τοποθετούνται στο στόμα σε άμεση επαφή με χρυσοκράματα.

Παρ' όλα αυτά, σε πολλές περιπτώσεις επαφής αμαλγάματος - χρυσοκράματος, δεν παρατηρούνται φαινόμενα διάβρωσης, επειδή πιθανότατα έχει δημιουργηθεί στο αμάλγαμα ένα ανθεκτικό προστατευτικό επίστρωμα.

17.8.5. Συμπεριφορά των κραμάτων μη ευγενών μετάλλων στη διάβρωση

Ανατρέχοντας κανείς στις διάφορες δημοσιεύσεις, οι οποίες ασχολούνται με τη διάβρωση και τις αντίστοιχες πειραματικές μεθόδους, αντιλαμβάνεται τη δυσκολία που υπάρχει για την τυποποίηση των συνθηκών που επικρατούν in vivo. Ακόμα και στην επιλογή του τεχνητού σάλιου, δεν μπορεί να υπάρξει ενιαίος τύπος, επειδή η σύνθεση του φυσικού σάλιου διαφέρει όχι μόνον από άτομο σε άτομο, αλλά και στο ίδιο το άτομο από ώρα σε ώρα, ανάλογα με το είδος της τροφής, την κατάσταση της υγείας ή τη λήψη διαφόρων φαρμάκων.

Οι έλεγχοι διάβρωσης χωρίζονται, σύμφωνα με τη μεθοδολογία, σε δύο διαφορετικές

ομάδες: Στη μια το κράμα τοποθετείται (βυθίζεται) για ορισμένο χρονικό διάστημα στον ηλεκτρολύτη, ενώ στην άλλη γίνονται ηλεκτρικές μετρήσεις και χειρισμοί, κατά τη διάρκεια που το δοκίμιο βρίσκεται βουτηγμένο στον ηλεκτρολύτη.

Στην πρώτη ομάδα πειραμάτων (της εμβάπτισης του δοκιμίου στον ηλεκτρολύτη, χωρίς την επίδραση κάποιου άλλου παράγοντα), εκτιμώνται με διάφορες μεθόδους οι μεταβολές στο χρώμα του δοκιμίου, η απώλεια βάρους του δοκιμίου και ο προσδιορισμός, με χημική ανάλυση, των συστατικών του κράματος που έχουν διαλυθεί στον ηλεκτρολύτη.

Ο Wirz προτείνει την εν μέρει επικάλυψη του δοκιμίου με κάποιο συνθετικό υλικό, πριν από την τοποθέτησή του στον ηλεκτρολύτη, ώστε να δημιουργηθούν έντονες διαβρωτικές συνθήκες (διάβρωση σχισμών).

Η οπτική εκτίμηση της αλλαγής του χρώματος, σε σύγκριση συνήθως με κράματα ΕΜ, παρέχει κάποιες πληροφορίες, όχι όμως ικανοποιητικές.

Ακριβείς τιμές της συμπεριφοράς στη διάβρωση παίρνουμε με την ανάλυση του ηλεκτρολύτη, ως προς τα συστατικά του κράματος που διαλύθηκαν, κατά τη διάρκεια της παραμονής του δοκιμίου σ' αυτόν. Μ' αυτό τον τρόπο, γίνεται και ανάλυση του σάλιου εθελοντών, οι οποίοι φορούν νάρθηκες από το προς έλεγχο κράμα.

Στη δεύτερη ομάδα πειραμάτων, στην απλούστερη πειραματική διάταξη, παρακολουθείται το ηλεκτρικό δυναμικό του δοκιμίου, σε σχέση με ένα ηλεκρόδιο αναφοράς, καθώς και η μεταβολή του σε συνάρτηση με το χρόνο, μέχρι μια σταθερή τιμή ισορροπίας.

Εάν προσδώσουμε, με τη βοήθεια μιας εξωτερικής πηγής, δυναμικό στο δοκίμιο, το οποίο είναι μεγαλύτερο (ανοδική πόλωση) ή μικρότερο (καθοδική πόλωση) απ' ότι το δυναμικό ισορροπίας, τότε αθροίζονται ρεύματα (ικανά να μετρηθούν), τα οποία στην περίπτωση της ανοδικής πόλωσης επιταχύνουν τη διάλυση του δοκιμίου (ρεύμα διάβρωσης).

Σπανιότερα με σταθερό δυναμικό (ποτενσιοστατικά) και συνήθως με βαθμιαία αυξανόμενο ή μειούμενο δυναμικό (ποτενσιοδυναμικά), λαμβάνονται χαρακτηριστικές για κάθε συνδυασμό ηλεκτρολύτη - κράματος καμπύλες τάσης - έντασης, οι οποίες μας παρέχουν σπουδαίες πληροφορίες για τη συμπεριφορά του κράματος στη διάβρωση.

Μικρής έντασης ρεύματα σε ευρείες περιοχές δυναμικού, αποτελούν ευνοϊκά κριτήρια της αντοχής στη διάβρωση ενός κράματος, προεξοφλώντας ότι ακόμα και σε έντονες μεταβολές του δυναμικού (π.χ. λόγω επαφής με ένα άλλο κράμα με υψηλότερο δυναμικό), παραμένει αμετάβλητη η διαβρωτική επίδραση του ηλεκτρολύτη.

Ο προσδιορισμός της συμπεριφοράς στη διάβρωση και κατά συνέπεια της βιοσυμβατότητας ενός οδοντιατρικού κράματος, δεν είναι δυνατός με μια μόνο από τις μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Τα ποτενσιοδυναμικά πειράματα μεταβάλλουν γρήγορα την κατάσταση του δοκιμίου, συγκριτικά με την πραγματικότητα μέσα στη στοματική κοιλότητα, ξεπερνώντας κατά πάσα πιθανότητα τη φυσιολογική επιβάρυνση του δοκιμίου. Οι φυσιολογικές συνθήκες αποδίδονται καλύτερα, με απλή τοποθέτηση του δοκιμίου στον ηλεκτρολύτη ή με ποτενσιοστατικά πειράματα. Συνήθως, επιβάλλεται και η χημική ανάλυση του ηλεκτρολύτη για τον προσδιορισμό των διαλυμένων συστατικών.

Η ανάλυση του σάλιου εθελοντών για ανίχνευση Ni, Co, Cr, Be (και χαλκού σε κράματα ΕΜ) επιβεβαίωσε, ότι όλα τα κράματα

που τοποθετήθηκαν στο στόμα ελευθερώνουν στο σάλιο τα παραπάνω συστατικά. Τα κράματα μερικών οδοντοστοιχιών εμφανίζουν, με την πάροδο του χρόνου, μια τάση για μείωση της απελευθέρωσης Co και Cr.

Σε συγκριτικά πειράματα δύο κραμάτων Ni-Cr με ένα κράμα για μερικές οδοντοστοιχίες (Co-Cr), κάτω από στοματικές συνθήκες, το τελευταίο εμφανίστηκε ανθεκτικότερο και από τα δύο κράματα νικελίου, ενώ τη χειρότερη συμπεριφορά στη διάβρωση εμφάνισε, εκείνο από τα δύο κράματα νικελίου που περιείχε βηρύλλιο.

Η αρνητική επίδραση του βηρυλλίου βρίσκεται στην τάση του να ενώνεται με το χρώμιο. Για να διατηρηθούν σε χαμηλά, τουλάχιστον, επίπεδα οι κατακρημνίσεις της φάσης Be-Cr, μειώνεται στα κράματα αυτά η ποσότητα του χρωμίου, πράγμα που επηρεάζει αρνητικά την αντοχή στη διάβρωση.

Η αρνητική επίδραση του βηρυλλίου στην αντοχή στη διάβρωση και η υπεροχή σ' αυτήν των κραμάτων κοβαλτίου, επιβεβαιώνεται και από διάφορα ποτενσιοδυναμικά πειράματα.

Αντίθετα, το αποτέλεσμα μιας πεντάχρονης έρευνας έδειξε, ότι από τον έλεγχο δύο κραμάτων νικελίου, αυτό που έδειξε τη μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση, ήταν αυτό που περιείχε βηρύλλιο και του οποίου η συμπεριφορά αποδείχτηκε εφάμιλλη του κράματος υψηλής περιεκτικότητας σε χρυσό, που χρησιμοποιήθηκε σαν μάρτυρας.

Η παραπάνω αντίθεση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων επιβεβαιώνει, για άλλη μια φορά, ότι η ένταξη ενός κράματος σε μια ομάδα δεν επιτρέπει την εξαγωγή γενικών συμπερασμάτων σε ότι αφορά την αντοχή του στη διάβρωση, αλλά χρειάζεται ο έλεγχος του ίδιου του κράματος.

Προσθήκη, επίσης, στον ηλεκτρολύτη ροδανιούχου καλίου, σε ποσότητα που εμφανίζεται και στο φυσικό σάλιο, αποπαθητικοποιεί τελείως τα κράματα νικελίου, ενώ δεν επηρεάζει τα κράματα κοβαλτίου. Σε γενικές γραμμές, τα διάφορα οδοντιατρικά κράματα κατατάσσονται, ανεξάρτητα από την πειραματική μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε, στην ίδια περίπου σειρά, όσον αφορά την αντοχή τους στη διάβρωση και η οποία συμπίπτει εν μέρει και με τα αποτελέσματα κλινικών παρατηρήσεων ή παράλληλων ερευνών σε πειραματόζωα.

Ιδιαίτερα δραστική διάβρωση, η οποία συνοδεύεται και με βλάβες των παρακείμενων ιστών, αναφέρεται στους ενδορριζικούς και ενδομυλικούς άξονες. Οι κύριες αιτίες διάβρωσης σ' αυτήν την περίπτωση είναι δύο: (α) η ελλειπής απόφραξη απέναντι στο στοματικό περιβάλλον, η οποία οδηγεί σε διάβρωση σχισμών και (β) η κακή ποιότητα των κραμάτων που προσφέρονται γι' αυτό το σκοπό (διάφοροι χάλυβες, αλλά και ορύχαλκος). Τα προϊόντα της διάβρωσης αυτών των αξόνων, οδηγούν στη διάλυση της οδοντίνης της ρίζας και στη συνέχεια του περιβάλλοντος οστού. Οι βλάβες αυτές μπορούν να εμφανιστούν και μετά από χρόνια, έστω και εάν οι χαμηλής ποιότητας άξονες χρησιμοποιήθηκαν για μικρό χρονικό διάστημα σαν προσωρινές κατασκευές και στη συνέχεια αντικαταστάθηκαν από άλλους, ανθεκτικούς στη διάβρωση.

Τόσο για τους ενδομυλικούς άξονες, οι οποίοι προσφέρονται καλύτερα για εμφράξεις με αμάλγαμα, παρά με σύνθετες ρητίνες, οι οποίες ευνοούν τη δημιουργία ρωγμών, όσο και για τους ενδορριζικούς άξονες, πρέπει να χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα ανθεκτικά στη διάβρωση υλικά, όπως κράματα μεγάλης περιεκτικότητας σε χρυσό, κράματα κοβαλτίου, τιτανίου, καθώς και ταντάλιο.

Η κλινική σημασία των ηλεκτρογαλβανικών

φαινομένων που συμβαίνουν μέσα στη στοματική κοιλότητα, λόγω διαφορετικών κραμάτων, εμφανίζεται αντικρουόμενη στη διεθνή βιβλιογραφία. Η αντίδραση στη διεπιφάνεια κράματος και ηλεκτρολύτη, έχει σαν αποτέλεσμα την ηλεκτρική φόρτιση του κράματος. Τόσο ανάμεσα σε δύο διαφορετικά κράματα, που βρίσκονται μέσα στον ίδιο ηλεκτρολύτη, όσο και ανάμεσα σε δύο ίδια κράματα, που βρίσκονται μέσα σε διαφορετικούς ηλεκτρολύτες (π.χ. ως προς την περιεκτικότητά τους σε O_2), δημιουργείται ένα γαλβανικό στοιχείο, το οποίο ευθύνεται για την εμφάνιση ηλεκτρικών ρευμάτων, εφόσον υπάρξει αγώγιμη σύνδεση. Οι τάσεις που εμφανίζονται σ' αυτή την περίπτωση είναι της τάξης μερικών εκατοντάδων mV και τα ρεύματα εμφανίζουν, στην περίπτωση της μεταλλικής επαφής, μέγιστες τιμές έντασης μερικών δεκάδων μA, οι οποίες πέφτουν μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα, εφόσον υπάρχει συνεχής επαφή, κάτω από 1μA.

Σε περίπτωση που το κλείσιμο του κυκλώματος δε γίνεται με μεταλλική επαφή, αλλά γίνεται με σάλιο ή υγρό των ιστών (αγωγοί δεύτερου είδους), η ένταση του ρεύματος ανέρχεται μόλις σε μερικά δέκατα του μA. Τα καθαρώς υποκειμενικά ενοχλήματα, λόγω αυτών των ρευμάτων, όπως «ηλεκτρική γεύση», φαίνεται να συνδέονται, πέρα από διάφορους άλλους αιτιολογικούς παράγοντες και με ένα μειωμένο ουδό ερεθισμού της γεύσης, ιδιοσυγκρασιακής υφής, ενώ δεν υπάρχουν σαφείς ενδείξεις που να τα συνδέουν με τη δημιουργία τοπικών φλεγμονών ή εκφυλιστικών διεργασιών.

Από καθαρά φυσική άποψη, η ηλεκτρική φόρτιση μετάλλων σ' έναν ηλεκτρολύτη δε δημιουργεί ηλεκτρικά πεδία ευρείας έκτασης, όπως αυτό συμβαίνει σε φορτισμένα αντικείμενα που βρίσκονται μέσα σε μη αγώγιμο περιβάλλον (αέρας). Έτσι, οι φόβοι ορισμένων, ότι μπορεί να προκαλούνται βλάβες στην υπόφυση ή τον εγκέφαλο δεν μπορεί να ευσταθούν, επειδή δεν υπάρχουν «επιβλαβή» πεδία. Τοπικές αλλοιώσεις του βλεννογόνου που εμφανίζονται σε περιπτώσεις έντονης διάβρωσης, πρέπει να αποδωθούν μάλλον στα προϊόντα της διάβρωσης.

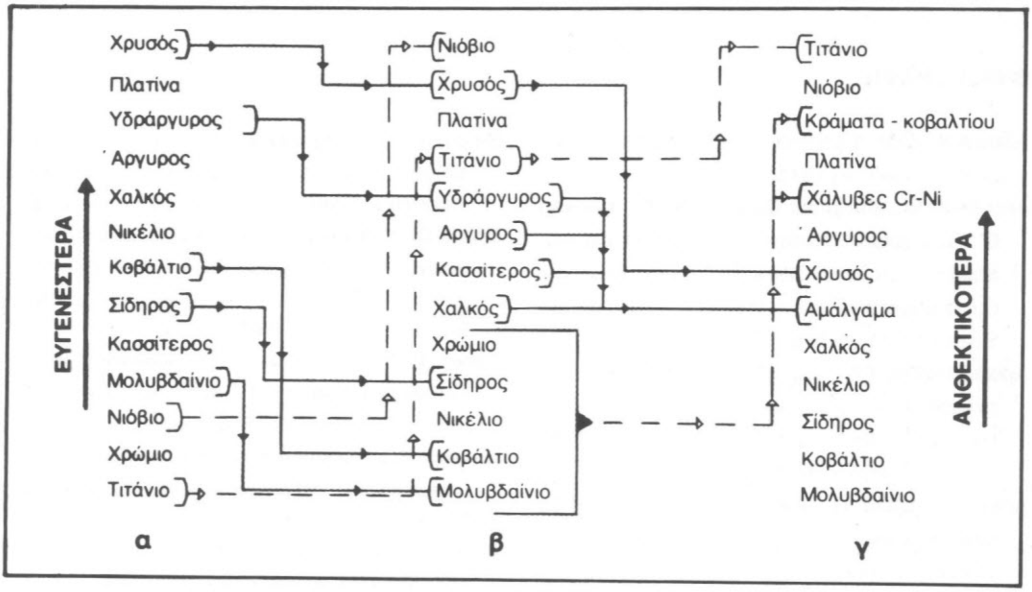
Προκειμένου να κάνουμε εμφανέστερη την πολυπλοκότητα των διεργασιών που γίνονται μέσα στη στοματική κοιλότητα, εξαιτίας των διαφόρων υλικών αποκατάστασης που χρησιμοποιούνται, αντιγράφουμε τους Wirz και Schmidli, οι οποίοι παρουσιάζοντας την περίπτωση ασθενούς με συμπτώματα έντονης μεταλλικής γεύσης, αίσθημα καύσου στη γλώσσα, τοπικά ερυθήματα και συχνές διογκώσεις του βλεννογόνου του στόματος στην ουλοπαρειακή αύλακα της πάνω γνάθου, τη βάση και τα όρια της γλώσσας αναφέρουν: «...Στην προκείμενη περίπτωση δεν θα ήταν λογικό να πιστέψουμε, ότι με την αντικατάσταση των από αμάλγαμα εμφράξεων, με εμφράξεις από σύνθετες ρητίνες, πορσελάνη ή κράματα μεγάλης περιεκτικότητας σε χρυσό, θα εξαφανίζονταν τα συμπτώματα, επειδή οι εμφράξεις από αμάλγαμα δεν έρχονται σε άμεση επαφή με το υλικό της αποκατάστασης που βρίσκεται στην πάνω γνάθο. Έτσι, δε δημιουργούν γαλβανικά ρεύματα, όπως εσφαλμένα διαπιστώθηκε από τις «μετρήσεις» του ρεύματος που έγιναν με ηλεκτρόδια, από διάφορους οδοντογιατρούς. Στον ηλεκτρολύτη (σάλιο) δε ρέουν ηλεκτρόνια και εκτός απ' αυτό τα αμαλγάματα παθητικοποιούνται κατά κανόνα τόσο πολύ, ώστε ακόμα και σε άμεση επαφή με οδοντιατρικά κράματα να μην επιτρέπουν τη ροή κάποιου ρεύματος.

Οι χημικές αλλοιώσεις που παρατηρούνται στην πάνω γνάθο, προκαλούνται από τοπικά γαλβανικά στοιχεία, τα οποία ενεργο-

ποιούνται δίχως «γαλβανικό σύντροφο», εφόσον υπάρχουν οι απαραίτητες προϋποθέσεις, όπως κράματα μη ανθεκτικά στη διάβρωση, σφάλματα επεξεργασίας κ.ά. Η μεταλλική γεύση, η οποία δεν είναι ειδική για κάθε μέταλλο και κράμα, προκαλείται από την ύπαρξη ιόντων ΟΗ, τα οποία ελευθερώνονται κατά τις διαβρωτικές διαδικασίες. Η μοναδική λύση στο πρόβλημα, είναι η αλλαγή της προσθετικής αποκατάστασης της άνω γνάθου και η κατασκευή τόσο των εσωτερικών καλυπτρών (των τηλεσκοπικών στεφανών), όσο και των εξωτερικών στεφανών, από κράμα υψηλής περιεκτικότητας σε χρυσό. Η βάση της οδοντοστοιχίας μπορεί να ξαναγίνει από το ίδιο κράμα Co (Vitallium), το οποίο εμφανίζει θαυμάσια αντοχή στη διάβρωση, ισάξια εκείνης των κραμάτων ΕΜ, εφόσον η επεξεργασία του γίνει σωστά. Κατά προτίμηση, οι εξωτερικές τηλεσκοπικές στεφάνες και ο μεταλλικός σκελετός δεν πρέπει να συγκολλώνται ...».

Μια άλλη απόδειξη της πολυπλοκότητας των ηλεκτροχημικών φαινομένων που συμβαίνουν μέσα στη στοματική κοιλότητα, αποτελεί η διαφορετική συμπεριφορά των διαφόρων μετάλλων και κραμάτων α) σύμφωνα με την ηλεκροδιακή σειρά (θερμοδυναμικά), β) σε πειράματα in vitro (ηλεκτροχημικά) και γ) μέσα στον οργανισμό, κάτω από την επίδραση οξέων, βάσεων, ενζύμων, βακτηριδίων κ.λπ., σε πειράματα εμφυτευμάτων. Όπως φαίνεται στον πίνακα 17.2. η πλατίνα βρίσκεται και στις τρεις περιπτώσεις στην κορυφή. Το ίδιο δε συμ-

Πίνακας 17.2. Η συμπεριφορά διαφόρων μετάλλων και κραμάτων: α) θερμοδυναμικά, β) ηλεκτροχημικά, σε πειράματα in vitro, γ) σε πειράματα εμφυτευμάτων, in vivo (Wirz 1986).



βαίνει για τον καθαρό χρυσό, ο οποίος μέσα στον οργανισμό συμπεριφέρεται χειρότερα, απ' ότι έξω απ' αυτόν (δημιουργία συμπλόκων αλάτων). Το παλλάδιο δυστυχώς δεν αναφέρεται στο πείραμα. Ο σίδηρος, το κοβάλτιο και το νικέλιο, ενώ στην (α) περίπτωση (θερμοδυναμικά) βρίσκονται περίπου στη μέση, στη (β) και στη (γ) αντίθετα βρίσκονται εντελώς στο τέλος. Το αντίθετο συμβαίνει με το τιτάνιο και το νιόβιο, τα οποία στην (α) περίπτωση βρίσκονται στο τέλος, ενώ στην (β) και (γ) περίπτωση βρίσκονται στην κορυφή, επειδή αυτά τα μέταλλα δημιουργούν μια παθητική στιβάδα, όταν έρθουν σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη.

Σε μια κλινική έρευνα του Reppel, σχετικά με τη συχνότητα εμφάνισης στο στόμα θαμπώματος ή αλλοιώσεων της γεύσης, διαπιστώθηκε ότι η συχνότητα εμφάνισης ήταν ανεξάρτηση από την ύπαρξη στο στόμα ενός ή περισσότερων ειδών κραμάτων (συμπεριλαμβανομένων και των αμαλγαμάτων). Διαπιστώθηκε όμως, ότι σε ασθενείς με θάμπωμα του κράματος ή μεταλλική γεύση, υπήρχε υψηλότερος δείκτης οδοντικής πλάκας, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη γαλβανικού στοιχείου διαφορικού αερισμού, μεταξύ καλυμένων και ακάλυπτων από την πλάκα επιφανειών του κράματος.

Τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται να αποδυναμώνουν, κατ' αρχήν, την υπόδειξη για τη χρησιμοποίηση στο στόμα όσο το δυνατό μικρότερου αριθμού διαφορετικών κραμάτων. Το γεγονός όμως, ότι αναμφισβήτητα η επαφή δύο ηλεκτροχημικά διαφορετικών κραμάτων αυξάνει την ταχύτητα διάβρωσης του λιγότερο «ευγενούς» κράματος, εξακολουθεί να κάνει επιτακτική την ανάγκη τήρησης του αξιώματος της ύπαρξης μέσα στη στοματική κοιλότητα, όσο το δυνατόν μικρότερου αριθμού διαφορετικών κραμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Αδάμ Α.Κ.: Οδοντιατρικά υλικά. Εκδόσεις Γ. Παρισιάνος. Αθήνα **1973.**

Anderson M., Bergman B., Bessing C., Ericson G., Lundquist P., Nilson H.: Clinical results with titanium crowns fabricated with machine duplication and spark erosion. Acta Odontol Scand 47: 280, **1989.**

Αραποστάθης Χ.Κ.: Συμβολή εις την μελέτη της εντάσεως των γαλβανικών φαινομένων εντός της στοματικής κοιλότητος. Διατριβή επί διδακτορία. Αθήνα **1975.**

Ariely E., Gilde H., Fiehn W., Overdiek H.E., Schumacher J., Wesch H. und Wilstermann G.: Studie zur Frage der in vivo - Testung der Biocompatibilität von NEM Legierungen, Zahnärztl. Welt/Ref. 93: 130, **1984.**

Bessing Ch., Bergman M.: The castability of unalloyed titanium in three different casting machines. Swed Dent. J. 16: 109-113, **1992.**

Brune D., Hultqusit G. and Leygraf C.: Corrosion Restistance of a Passivated and non-passivated Cobalt-Chromium Alloy. Scan. J. Dent. Res. 92: 262-267, **1984.**

Corso P.P. Jr., German R.M., Simmons H. D.: Tarnish Evaluation of Gold-based Dental Alloys. J.Dent.Res. 64: 848, **1985.**

Corso P.P.J., German R.M., Simmons H.D.: Corrosion evaluation of Gold-based Dental Alloys S. Dent. Res. 64: 854, **1985.**

Craig R.: Restorative dental materials. 6th ed., C.V. Mosby Company, London **1980.**

de Melo J., Gjerdet N., Erichsen E.: Metal release from cobaltchromium partial dentures in the

mouth. Acta Odont Scand 41: 71, **1983.**

Deutsch Norm: DIN 17862: Stangen aus Titan und Titanlegierungen **1993.**

Eichner K.: Zahnärztilch Werkstoffe und ihre Verarbeitung. Band 2 Werkstoffe unter klinischen Aspekten. A Hüthig Verlag Heidelberg, **1981.**

Eichner K.: Klinische Beurteilung dentaler Legierungen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 40: 266, **1983.**

Elger Ch.: Physiologische Wirkung elektrischer Ströme. Vortrag anlässlich der 29. Frühjarstagung der Zahnärztekammer Westfalen - Lippe, Bad Salzuflen, **1983.**

Espevik sveln: Corrosion of base metal alloys in vitro. Acta odont. Scand. 36: 113, **1978.**

Gasser F.: Über Metallwirkungen im Munde und vom Munde aus. Quintess. Zahnärztl. Lit. 36, Ref. 6771, **1985.**

Geis - Gerstorfer J.: Korrosionserscheinungen an Lötverbindungen von Nichtedelmetall - Dentallegierungen und deren Einfluss auf die Festigkeit der Verbindung. Dtsch. Zahnärztl. Z. 40:87, **1987.**

Geis - Gerstorfer J., Weber H.: Einfluss von Kaliumrhodanid auf Korrosionsverhalten edelmetallfreier Dentallegierungen. Dtsch. Zahnärztl Z. 40: 87, **1985.**

Geis - Gerstorfer J., Sauer K. H., Weber H.: In vitro-korrosionserscheinungen zum Massenverlust von Nichtedelmetalllegierungen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 41:519, **1986.**

Gerischer H.: Anodisches Verhalten der Edelmetall - Legierungen und die Frage des Resisten zgrenzen, Korrosion 14, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 59, **1962.**

German R.M., Wright D.C., Gallant R.F.: In vitro tarnish measurements on fixed prosthodontic alloys, J. Prost. Dent. 47: 399-406, **1982.**

Götze W., John H. D.: In vitro provozierte Korrosionserscheinungen bei unterschiedlichen parapulpären Stiften. Dtsch. Zahnärztl. Z. 40: 283, **1985.**

HerØ H. and JØrgensen R.B.: Tarnishing of a Low-gold Dental Alloy in Different Structural States. J. Dent. Res. 62:371-376, **1983.**

HerØ H. and Niemi L.: Tarnishing in vivo Ag-Pd-Cu-Zn Alloys J.Dent. Res 65: 1303-1307, **1986.**

Heumann Th. und Forch K.: Zwei Phänomene der Ausbreitung von Quecksilber auf Goldoberflächen, Naturwissenschaften 48: 566, **1961.**

Hodges J.R.: The corrosion resistance of gold and base metal alloys (p. 106-138) (In Valega T.M. ed. Alternatives to gold alloys in dentistry. Proceedings of a conference National institutes of Health. Bethesda, Maryland, January 24-26, **1977.**

Hofmann W.: Könen Kobaltbasiswerkstoffe eine Alternative zu Nickelbasiswerkstoffen sein? Dtsch. Zahnärztl. Z. 39: 782, **1984.**

Huget E.F. and Civjan S.: Status Report on Pd-Ag based Crown and bridge Alloys S.A.D.A. 69: 383, **1974.**

Ishizaki N.: Corrosion resistance of Ag-Pd Alloy System in Artificial Saliva. An electrochemical study J. Osaka Dent. Univ. 3: 121, **1969.**

Johnson D.L., Rinne V.W., Bleich L.L.: Polarlzation Corrosion Behavior of commercial Gold and Silver base Gasting Alloys in Fusayama Solution. J. Dent. Res 62: 1221, **1983.**

Καφούσιας Κ.Ν.: Βιοσυμβατότητα των νέων οδοντιατρικών κραμάτων. «Στοματολογία», 39: 101, **1982.**

Καφούσιας Κ.Ν. κ.ά.: Οι καμπύλες πόλωσης σαν μέθοδος πρόβλεψης της συμπεριφοράς στη διάβρωση των οδοντιατρικών κραμάτων. «Σύγχρονος Οδοντίατρος» Τόμος 3ος, τεύχος 3, **1983.**

Kaffoussias N., Stathopoulos A., Baltzaki G., Batis G., Yfantis D.: Corrosion resistance of 13 semiprecious crown and bridge alloys. Dental Research, Abstract, τόμος 62, τεύχος 4, **1983.**

Καφούσιας Ν., Μπαλτζάκη Γ.: Διάβρωση - βιοσυμβατότητα οδοντιατρικών κραμάτων για χυτές αποκαταστάσεις. Συγχρ. Οδοντ. 3:228, **1983.**

Καφούσιας Ν: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Βεργίνα, Αθήνα **1984.**

Knischewski/Rau.: Werkstoffkunde, Metalle, Verlag Neuer Merkur. München, **1981.**

Κονοφάγος Κ.: Μεταλλογνωσία. Τόμος 1. Τα μέταλλα. Πρώτη έκδοση. Αθήναι **1964.**

Lang B.R., Steven H.B., Giday Z., Asgar K.: Tarnish and corrosion of noble metal alloys. J. Prost. Dent. 48: 245-251, **1982.**

Lukas D.G.: Über die Messung von Spannungen und Kurzschiusströmen au zahnärztlichen Metallen, Dtsch, zahnärztl. Z. 28: 394, **1973.**.

Marx R., Baumann N.: Adhäsive Haftung von Kunststoff und Keramik auf Titan für die Verblendung und für Adhäsivrestaurationen Quintessenz Zahntech 18: 1475-1497, **1992.**

Marxkors R.: Elektrochemische Vorgänge an metallischen Fremdstoffen in der Mundhöhle, Habilitationsschrift, Münster, **1964.**

Marxkors R.: Korrosionserscheinungen an Amalgamfüllungen und deren Auswirkungen auf den menschlichen Organismus, Dtsch. Zahnärztebl. 19, 228, 260, 358,392, 419 (1965), Dtsch. Zahnδrztebl. 24, 53, 117, 170, **1979.**

Marxkors/Meiners: Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. Carl Hanser Verlag, München, **1982.**

Meiners H.: Elektrische Erscheinungen an metallischen Füllungen. Zahnärztl. Welt 93:38, **1984.**

Meyer I.H.: Corrosion Resistance of nickel-chromium dental casting alloys. Corrosion Sci. 17: 971-982, **1977.**

Meyer J.M., Nally J.M.: Corrosion Resistance of Commercial Ni-Cr. Dental Casting Alloys. IADR Abstracts, No. L. 452, **1975.**

Moberg L. - E.: Long-term corrosion studies in vitro of amalgams and casting alloys in contact. Acta Odont. Scand. 43: 163, **1985a.**

Moberg L. - E.: Long-term corrosion studies in vitro of gold cobalt - chromium, and nickel - chromium alloys in contact. Acta. Odont. Scand. 43: 215, **1985β.**

Moffa J., Jenkins W., Ellison J., Hamilton J.: A clinical evaluation of two base metal alloys and a gold alloy for use in fixed prosthodontics. A five year study. J. Prosth. Dent. 52: 491, **1984.**

Mortensen D. W., Boucher Jr., N. E. und Ryge G.: A method of testing for marginal leakage of dental restorations with bacteria, J. dent. Res. 44: 58, **1965.**

Μπαλτζάκη Γ. κ.ά.: Η εμφάνιση του θαμπώματος (Tarnish) στα οδοντιατρικά κράματα. Σύγχρονος Οδοντίατρος, τόμος 3, τεύχος 1, **1983.**

Μπαλτζάκη Γ.: Η επίδραση της θερμοκρασίας χύτευσης και του τρόπου απόψυξης στις μηχανικές ιδιότητες και την αντοχή στη διάβρωση κράματος Ni-Cr για μεταλλοκεραμική. Διδακτορική διατριβή, Αθήνα **1987.**

Niemi L. and Holland R.I.: Tarnish and Corrosion of a commercial dental Ag-Pd-Cu-Au Casting Alloy. S. Dent Res 63: 1014 - 1018, **1984.**

Niemi L. and HerØ: Structure, Corrosion, and Tarnishing of Ag-Pd-Cu Alloys J. Dent. Res. 64: 1163-1169, **1985.**

Odén A., Tullberg M.: Cracks in gold crowns cemented on amalgam restorations. Acta Odont. Scand. 53: 15, **1985.**

Oehmichen A., Klötzer W.: Klinische Nachuntersuchung von Korrosions Erscheinungen einer NEM - Legierung. Dtsch. Zahnärztl. Z. 39: 828, **1984.**

Pässler K., Bestelmeyer F., Ohnmacht P., Sernetz F.: Einflüsse auf die Qualität und Eigenschaften von dentalen Titangussen dental labor, xxxix, Heft 6: 809, **1991.**

Phillips R.: Skinner's Science of dental Materials. 7th Edition, W.B. Saunders Co. Philadelphia **1973.**

Pilecki Th., Pilecki M.: Der Einsatz von Titan in der täglichen Praxis. Quintessenz Zahntech 18: 441-448, **1992.**

Pröbster L., Gersdorfer G, Simonis A., Setz J., Weber H.: Titan - zum gegenwärtigen stand

eines neuen Dentalwerkstoffs Dental Labor 8: 1073, **1991.**

Ράπτης Κ., Σταθόπουλος Α. και Αδάμ Α.: Καινούργια κράματα στην ακίνητη προσθετική. Ελλην. Στομ. Χρον., τόμος 24: 41-49, **1980.**

Reppel P.: Häufigkeit von Oberflächenveränderungen und Geschmacksempfindungen bei Verschiedenen Dentallegierungen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 40: 833, **1985.**

Sarkar N.K., Fuys R.A. Jr., Stanford J.W.: The Chloride Corrosion Behanior of Silver-base Casting Alloys. J. Dent. Res 58: 1572, **1979.**

Schlegl G.: Die neue Generation in der Titangusstechnologie Quintessenz Zahntech 12, **1985.**

Σκουλικίδης Θ.: Εφαρμοσμένη ηλεκτροχημεία, Α' τόμος, Διάβρωση και Προστασία, Γ' έκδοση, Αθήνα **1981.**

Σταθόπουλος Α.Απ.: Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Swartz M.L., Phillips R.W. and el Tannir M.D.: Tarnish of certain dental alloys, J. Dent. Res. 37: 837-847, **1958.**

Tuccillo J.J. and Nielsen J.P.: Observations of onset of sulfide tarnish on gold-base alloys, J. Prost. Dent. 25: 629-637,**1971.**

Vaidyanathan T.K. and Prasad A.: In vitro corrosion and tarnish characterizations, J. of Biomed. Mater. Res. 15: 191 - 201, **1981.**

Vaidyanathan T.K., Prasad, A.: In vitro Corrosion and Tarnish analysis of the Ag-Pd Binary System S. Dent. Res. 60: 707, **1981.**

Wagner E.: Vermeidung von Verfärbungen and Goldlegierungen im Munde, Dental - Labor 25: 882, **1977.**

Weber H.: Edelmetallfreie (NEM) Kronen - Brücken und Geschiebeprothetik. Quintessenz Verlag. Berlin, Chicago, London, **1985a.**

Weber H.: Zum Korosionsverhalten dentaler Legierungen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 40: 254, **1985b.**

Weber H., Fraker A.C.: Anodisches Polarisations Verhalten von ungeglühten und mehrfach geglühten Ni-Cr Legierungen Dtsch. zahnärztl. Z. 35: 942-964, **1980.**

Weber H., Fraker A.C.: REM - Untersuchungen an in vitro korrodierten Ni-Cr Legierungen, Dtsch. zahnärztl. Z. 36: 11-14, **1981.**

Weber H., Sauer K.H., Paulssen W.: In vivo corrosion studies on non-precious alloys. (Abstract) IADR (CED): Münster **1982.**

Weber H., Sauer K.H., Paulsen W.: In vivo - Korrosionsuntersuchungen an edelmetallfreien Legierungen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 40: 838, **1985.**

Weikart P.: Korrosion und Verfärbungen an Goldlegierungen,. Dtsch, Zahnärztl. Z. 15: 1417, **1960.**

Wirz J.: Prüfung der Korrosionstendenz dentaler Legierungen in vitro. Dental Labor 32: 1351, **1984a.**

Wirz J.: Stiftmaterialien für Wurzelstiftprovisioren bei Kronen und Brückenarbeiten., Quintess. Zahnärztl. Lit. 35, Ref. 6680, **1984β.**

Wirz J.: Sind die neuen Legierungen biokompatibel? Hochgoldhaltig ist weiter Trumpf. Dental Labor xxxiv, 7: 1113, **1986.**

Wirz J., Schmidli F.: Kritiklose Anwendung von Metallen und Legierungen in der Mundhöhle. Schweiz. Monatschr. Zahnmed. 97: 5, **1987.**

Wright D.C., German R.G. Gallant R.F.: Copper and Silver Corrosion Activity in Crown and Bridge Alloys J. Dent. Res. 60: 809, **1981.**

18. Κεραμικά υλικά - Οδοντιατρική πορσελάνη

Ο όρος κεραμική, ο οποίος προέρχεται από την ελληνική λέξη «κέρας», έχει διεθνώς επικρατήσει και δηλώνει την τέχνη της κατασκευής αντικειμένων από πηλό. Η καθιέρωση του όρου οφείλεται πιθανόν στο γεγονός, ότι τα πολύ παλιά χρόνια κατασκεύαζαν ποτήρια από πηλό, για να αντικαταστήσουν εκείνα που ήταν φτιαγμένα από κέρατα ζώων (κέρας βοός).

Οι κεραμικές ύλες αποτελούνται από κρυστάλλους, των οποίων τα συστατικά συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς και ιοντικούς δεσμούς. Στην ύπαρξη αυτών των δεσμών οφείλεται η μεγάλη σταθερότητα, το μεγάλο μέτρο ελαστικότητας, καθώς και η αντοχή τους στη χημική προσβολή και τη θερμοκρασία. Ακόμη, οι δεσμοί αυτοί είναι υπεύθυνοι για τη μικρή αντοχή στη θραύση των κεραμικών υλικών.

Για μια ειδική κατηγορία κεραμικών υλικών έχει καθιερωθεί το όνομα πορσελάνη, επειδή το τελικό προϊόν ψησίματος της κεραμικής ουσίας (σινική γη), μοιάζει με το γυαλισμένο όστρακο των πορσελανίων, τα οποία είναι μικρά μαλακόστρακα των θερμών θαλασσών.

Η κατασκευή ειδών από πορσελάνη ήταν γνωστή από πολύ παλιά στην Κίνα, ενώ στην Ευρώπη το ψήσιμο γνήσιας πορσελάνης έγινε για πρώτη φορά από τον J.F. Böttcher το 1709 στο Königshof της Σαξωνίας. Το ψήσιμο βασίστηκε στην πείρα του Tschirnhaus, ο οποίος πέθανε αμέσως μετά την επίτευξη αυτού του στόχου (1708).

Το 1710 δημιουργήθηκε η γνωστή βιοτεχνία πορσελάνης Meissner και στη συνέχεια δημιουργήθηκαν εργοστάσια πορσελάνης σε διάφορα άλλα μέρη, όπως π.χ. στη Βιέννη (1717), στο Βερολίνο (1751), στο Παρίσι (1770).

18.1. Οδοντιατρική πορσελάνη

Τα πρώτα πειράματα για την κατασκευή προσθετικών εργασιών από πορσελάνη έγιναν στο Παρίσι, από το φαρμακοποιό Duchâteau, ο οποίος έψησε το 1774 μια ολόκληρη οδοντοστοιχία από πορσελάνη. Ο Duchâteau δεν ήταν όμως οδοντογιατρός, και γι' αυτό δεν μπόρεσε να εκμεταλλευτεί ο ίδιος το επίτευγμά του, το οποίο εκμεταλλεύτηκε ο οδοντογιατρός Dubois de Chemant, ο οποίος – σύμφωνα με μια ανακοίνωση της Ακαδημίας των Επιστημών στο Παρίσι το 1783 – μπορεί να θεωρηθεί αυτός που άνοιξε το δρόμο στην κατασκευή δοντιών από πορσελάνη.

Οι κεραμικές μάζες, που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική, παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές από την κοινή πορσελάνη (Πιν. 18.1.). Παρ' όλα αυτά, ο όρος δόντια από πορσελάνη έχει τόσο πολύ διαδοθεί και καθιερωθεί στην οδοντιατρική ορολογία, που θεωρούμε σκόπιμο να τον διατηρήσουμε για όλες τις κατασκευές από

Πίνακας 18.1. Σύνθεση πορσελανών και οδοντιατρικών κεραμικών μαζών για δόντια οδοντοστοιχιών.

Συστατικό	Πορσελάνη	Οδοντιατρικές κεραμικές μάζες
Χαλαζίας	30-10%	30-10%
Άστριος	35-15%	80-70%
Καολίνης	60-40%	0- 3%

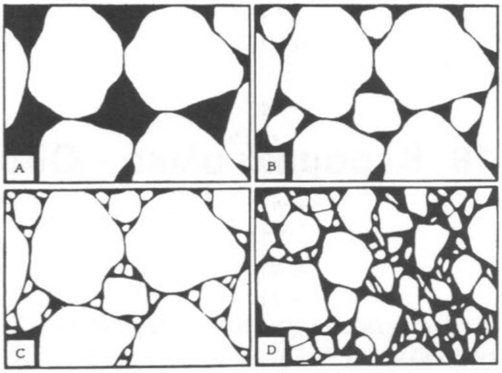
οδοντιατρικές κεραμικές μάζες.

Η οδοντιατρική πορσελάνη αποτελείται από σκόνη, η οποία όταν αναμιχθεί με νερό ή με ειδικό υγρό, σχηματίζει έναν πολτό ο οποίος, με τη βοήθεια ειδικών εργαλειών και πινέλων, επιστρώνεται πάνω σε μεταλλικό σκελετό, φύλλο πλατίνας ή πυρίμαχο κολόβωμα, με στόχο τη διαμόρφωση του τεχνητού δοντιού.

Τα μόρια του πολτού της πορσελάνης, συγκρατούνται μεταξύ τους από την επιφανειακή τάση του υγρού και έτσι διατηρείται το επιδιωκόμενο σχήμα.

Η συμπύκνωση του υλικού είναι απαραίτητη, πριν το ψήσιμο και γίνεται με ελαφριά δόνηση και αφαίρεση του υγρού με απορροφητικό χαρτί. Σκοπός της συμπύκνωσης είναι η συμπλησίαση των κόκκων του υλικού και η κάλυψη των κενών που υπάρχουν μεταξύ τους.

Το σχήμα και το μέγεθος των κόκκων της σκόνης είναι καθοριστικό για το βαθμό συμπύκνωσης που μπορούμε να πετύχουμε. Το ευνοϊκότερο σχήμα είναι το σφαιρικό, με σφαίρες φθίνουσας διαμέτρου, έτσι ώστε αυτές να εισχωρούν στα κενά που αφήνουν οι σφαίρες της αμέσως μεγαλύτερης διαμέτρου (Εικ. 18.1.). Οι σύγχρονες σκόνες των οδοντιατρικών πορσελανών αποτελούνται από κόκκους μεγέθους από 2-75μm. Οι σκόνες αυτές εμφανίζουν, μετά από συμπύκνωση, μια γραμμική συρρίκνωση 11 - 15% και μια συρρίκνωση κατ' όγκο 30 - 38%.



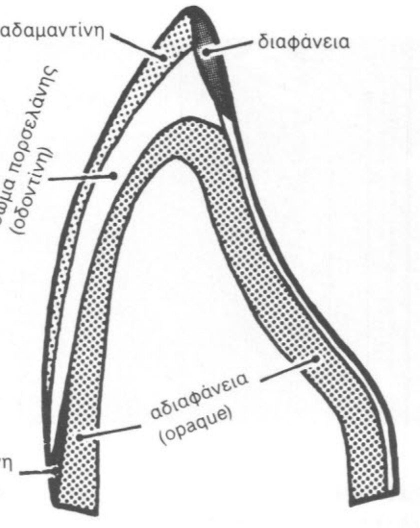
Εικ. 18.1. Η επίδραση του μεγέθους των κόκκων στη συμπύκνωση της πορσελάνης. A. κενός χώρος 45% B. 25% C. 22%. D. 30-40%.

Το νερό, κατά το στάδιο του ψησίματος, φεύγει και το κενό καλύπτεται από τους κόκκους της πορσελάνης. Αυτό αποτελεί και τον κύριο λόγο της συρρίκνωσης που εμφανίζει η πορσελάνη κατά το ψήσιμό της.

Οι σημερινές μάζες ψήνονται σε κλιβάνους με κενό αέρος, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη διαφάνεια, λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας των κόκκων και μικρότερη συρρίκνωση.

Κατά την εργαστηριακή κατασκευή, το πρώτο στάδιο είναι η τοποθέτηση της αδιαφανούς πορσελάνης (opaque), η οποία είναι μάζα με μεγάλη περιεκτικότητα σε αλουμίνα και διάφορες άλλες ουσίες. Έτσι, καλύπτεται το σκούρο χρώμα του μεταλλικού σκελετού, για καλύτερη αισθητική απόδοση.

Ακολουθεί το ψήσιμο της αδιαφανούς πορσελάνης και στη συνέχεια η τοποθέτηση των άλλων στρωμάτων της κεραμικής μάζας, δηλαδή το σώμα (οδοντίνη), η αδαμαντίνη και η διαφάνεια (Εικ. 18.2.)



Εικ. 18.2. Τομή στεφάνης πορσελάνης χωρίς μεταλλικό σκελετό.

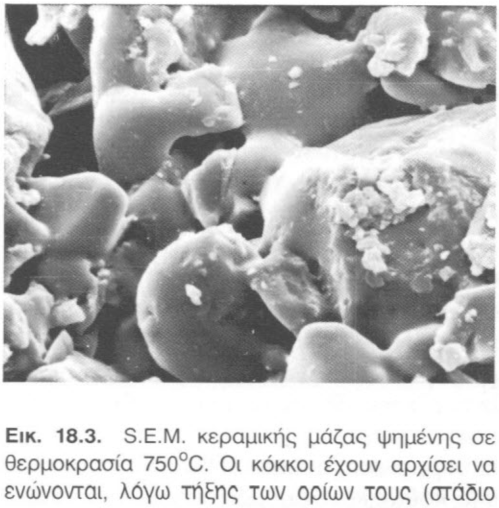
Μετά τη διαμόρφωση, με τον πολτό της κεραμικής μάζας, του τεχνητού δοντιού και τη συμπύκνωση, με την αφαίρεση της περίσσειας του νερού, ακολουθεί το στάδιο του ψησίματος της πορσελάνης, το οποίο περιλαμβάνει το στέγνωμα και το κυρίως ψήσιμο της πορσελάνης.

Κατά το στέγνωμα, το οποίο γίνεται σε χαμηλή θερμοκρασία, εξατμίζεται το υγρό που χρησιμοποιήθηκε για να δημιουργηθεί ο κεραμικός πολτός και καίγονται οι οργανικές χρωστικές ουσίες (προστίθενται για να ξεχωρίζουν τα διάφορα στρώματα της πορσελάνης, όπως η αδαμαντίνη, η οδοντίνη, ο αυχένας κ.λπ.).

Το ψήσιμο της πορσελάνης γίνεται σε τρία στάδια. Η θερμοκρασία για το κάθε στάδιο, εξαρτάται από τον τύπο της πορσελάνης και τη θερμοκρασία τήξης της.

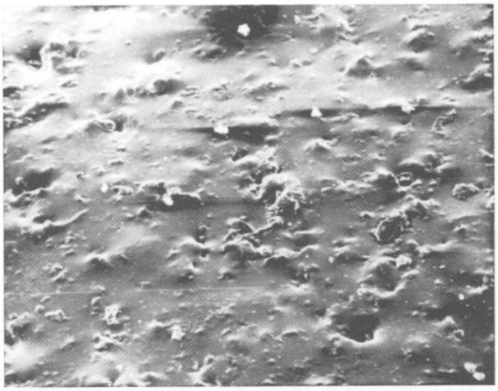
Στο αρχικό στάδιο, το οποίο ονομάζεται στάδιο χαλαρού πλακούντος (low bisquit), αρχίζουν να λειώνουν οι οξείες γωνίες και οι αιχμές των κόκκων του μίγματος, οι οποίοι στρογγυλοποιούνται όλο και περισσότερο και ενώνονται με τους γειτονικούς, με αποτέλεσμα τη συγκόλληση των μεμονωμένων συστατικών, η οποία γίνεται τόσο εντονώτερη, όσο αυξάνει η θερμοκρασία (Εικ. 18.3.).

Με τον ίδιο τρόπο συμπεριφέρονται και τα έγχρωμα συστατικά της κεραμικής μάζας. Στην αρχή αποστρογγυλεύονται οι κόκκοι τους και στη συνέχεια συντήκονται για να διαχυθούν στην υγρή φάση της πορσελάνης, προσδίδοντας έτσι το ανάλογο χρώμα. Όσο η θερμοκρασία ανεβαίνει, το λειωμένο συστατικό ρέει μεταξύ των κόκκων της πορσελάνης, εξασφαλίζοντας έτσι πλήρη συνοχή. Η συρρίκνωση στο στάδιο αυτό, που ονομάζεται στάδιο μέτριου πλακούντος (medium bisquit) είναι σαφής. Η επιφάνεια όμως της πορσελάνης, παρ' όλη τη συνοχή των κόκκων της, είναι ανώμαλη και έχει πόρους.



Εικ. 18.3. S.E.M. κεραμικής μάζας ψημένης σε θερμοκρασία 750°C. Οι κόκκοι έχουν αρχίσει να ενώνονται, λόγω τήξης των ορίων τους (στάδιο χαλαρού πλακούντος). 2000 x.

Στο τρίτο στάδιο, κατά το οποίο η θερμοκρασία έχει ανέβει πολύ, ολοκληρώνεται η συρρίκνωση της πορσελάνης και η επιφάνειά της γίνεται ομαλή, παρά την ύπαρξη μικρών πόρων. Το στάδιο αυτό ονομάζεται στάδιο πυκνού πλακούντος (high bisquit) (Εικ. 18.4.).

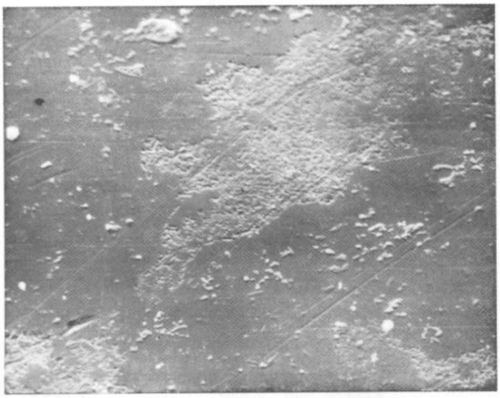


Εικ. 18.4. S.E.M. κεραμικής μάζας ψημένης σε θερμοκρασία 940°C. Παρατηρείται σχετικά ομαλή επιφάνεια και πόροι διαφορετικού μεγέθους (στάδιο πυκνού πλακούντος) 100 x.

Ακολουθεί το τελικό στάδιο, που είναι η υαλοποίηση και γίνεται για να αποκτήσει η πορσελάνη στιλπνότητα και λείες επιφάνειες, ώστε να μην προσκολλώνται τροφές πάνω στις ανώμαλες επιφάνειές της.

Η υαλοποίηση (glazing) της επιφάνειας της πορσελάνης, μπορεί να γίνει ή με προσθήκη εφυαλώματος (ειδική επικάλυψη) ή με υαλοποίηση της ίδιας της κεραμικής μάζας σε ανάλογη θερμοκρασία, η οποία ονομάζεται θερμοκρασία υαλοποίησης (Εικ. 18.5.).

Η θερμοκρασία ψησίματος της πορσελάνης, καθώς και ο ρυθμός ανόδου της, παίζει σημαντικό ρόλο στην ένταση του χρώματος.



Εικ. 18.5. S.E.M. υαλοποιημένης κεραμικής μάζας. Παρατηρείται απουσία πόρων στην επιφάνεια. Οι μικροανωμαλίες οφείλονται σε ατελή υαλοποίηση. 2000 x.

Η τελική θερμοκρασία ψησίματος, καθώς και ο χρόνος παραμονής σ' αυτή τη θερμοκρασία, επηρεάζει σημαντικά τη χρωματική απόδοση της πορσελάνης (όσο παρατείνεται η παραμονή στην τελική θερμοκρασία ψησίματος, τόσο εντονότερος γίνεται ο χρωματισμός). Συνήθως, συστήνεται η παραμονή στην τελική θερμοκρασία ψησίματος για ένα λεπτό.

Η διαδικασία της ψύξης, η οποία ακολουθεί το ψήσιμο της πορσελάνης, έχει ιδιαίτερη σημασία, προκειμένου να αποφευχθεί η δημιουργία τάσεων – πράγμα που συμβαίνει κατά την ταχεία ψύξη – η οποία οδηγεί αργότερα σε ξεφλουδίσματα της πορσελάνης.

Η συρρίκνωση του γυαλιού, κατά την ψύξη, είναι φαινόμενο που συντελείται κατά στρώματα.

Όσο περισσότερη υαλώδης φάση υπάρχει, τόσο πιο αργά πρέπει να γίνεται η ψύξη, επειδή το γυαλί είναι πολύ χειρότερος αγωγός της θερμότητας, απ' ότι το μέταλλο.

18.2. Χημική σύνθεση

Οι οδοντιατρικές κεραμικές μάζες αποτελούν, με βάση τη χημική τους σύνθεση, ένα προϊόν που βρίσκεται ανάμεσα στη σκληρή (συνηθισμένη) πορσελάνη και το συνηθισμένο γυαλί. Η συνηθισμένη πορσελάνη αποτελείται από καολίνη, χαλαζία και άστριο, ενώ από τις κεραμικές μάζες λείπει ο καολίνης (Πιν. 18.2.).

Πίνακας 18.2. Τυπική σύσταση πορσελάνης για μεταλλοκεραμική.

SiO_2	63,2%
Al_2O_3	17,5%
CaO	0,8%
Na_2O	5,7%
K_2O	11,7%
B_2O_3	1,0%

Ο καολίνης (Kaolin), ο οποίος αποτελεί το κύριο συστατικό των συνηθισμένων πορσελανών, είναι από χημικής πλευράς καθαρό ένυδρο πυριτικό αργίλιο ($Al_2O_32SiO_2 \cdot 2H_2O$). Ο καθαρός καολίνης έχει λευκό χρώμα και σχηματίζει με το νερό μια εύπλαστη ζύμη. Λαμβάνεται από διάφορα αργιλούχα ορυκτά και κυρίως κατά την αποσύνθεση του αργυραδάμαντος. Ο καολίνης, με θερμοκρασία τήξης πάνω από 1700°C, δύσκολα λειώνει, εξασφαλίζοντας στη μάζα της πορσελάνης τη διατήρηση του σχήματος.
Η έντονη αδιαφάνειά του τον κάνει ακατάλληλο για την αδαμαντίνη, ενώ υπάρχει μέσα στη σκόνη της οδοντίνης. Κατά την όπτηση, ρέει πάνω στο σκελετό των μορίων (κόκκων) του άστριου, με τον οποίον αντιδρά (πυροχημική αντίδραση).
Ο καολίνης συστέλλεται αρκετά κατά την όπτηση. Παρουσία άστριου, ο καολίνης δημιουργεί, μεταξύ 1160°C και 1290°C, κρυστάλλους μουλλίτη, οι οποίοι αποτελούν το χαρακτηριστικό της γνήσιας πορσελάνης.
Όσο μικραίνει το ποσοστό του καολίνη στις κεραμικές μάζες και αυξάνει το ποσοστό του άστριου, τόσο απομακρύνονται οι κεραμικές μάζες από τη γνήσια πορσελάνη και παίρνουν το χαρακτήρα των γυαλιών.
Ο σκελετός των γυαλιών αποτελείται, σύμφωνα με την άποψη των εγκυρότερων συγγραφέων, από μακρυές αλυσίδες μορίων $-SiO_2$ ή από τετράεδρα $-SiO_4$ με δεσμό όμοιο με αυτόν των μεμονωμένων πολυμερών των οργανικών συνθετικών ρητινών.

Ο χαλαζίας (Quartz) ή οξείδιο του πυριτίου, εμφανίζεται στη φύση με πολυάριθμες παραλλαγές και αποτελεί το σκελετό της πορσελάνης, πάνω στον οποίο εγκαθίστανται, αφού λειώσουν, τα άλλα συστατικά.
Χημικά, ο χαλαζίας είναι κρυσταλλική μορφή του SiO_2. Έχει μεγάλη ποικιλία χρωμάτων, από λευκό μέχρι μαύρο, και θεωρείται ημιπολύτιμος λίθος (αμέθυστος, ψευδοτοπάζι κ.λπ.).
Για οδοντιατρική χρήση απαιτείται χαλαζίας μεγάλου βαθμού καθαρότητας, επειδή οι προσμίξεις από διάφορα μεταλλικά οξείδια επηρεάζουν σημαντικά το χρώμα του τελικού προϊόντος.
Οι μορφές του χαλαζία που υπάρχουν στη Σουηδία και τη Νορβηγία είναι πολύ καθαρές και περιέχουν ελάχιστη ποσότητα σιδήρου.
Ο χαλαζίας είναι από διαφανής μέχρι θολός και αδιαφανής. Έχει σκληρότητα 7 της κλίμακας του Mohs και πυκνότητα 2,65. Σε παρατεταμένη θέρμανση, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η α-μορφή χαλαζία μετατρέπεται σε τριδυμίτη και χριστοβαλίτη, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται το ειδικό του βάρος (από 2,65 σε 2,32) και αυξάνει ο όγκος του κατά 14,4%.

Ο χαλαζίας προστίθεται στην οδοντιατρική πορσελάνη, γιατί την κάνει ανθεκτικότερη, μειώνει τη θερμοκρασία Liquidus και αναπτύσσει δεσμούς με το γυαλί, επειδή δημιουργεί, κατά την όπτηση, διφασικό σύστημα.
Λόγω του υψηλού σημείου τήξης του, δεν επηρεάζεται από τις θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να διατηρείται το σχήμα των κατασκευών κατά τους κύκλους όπτησης.
Επειδή η διαστολή του χαλαζία στους 600°C είναι 1,4%, ενώ του χριστοβαλίτη 1,7%, είναι δυνατόν να ρυθμιστεί η θερμική διαστολή των πορσελανών με την προσθήκη ή την αφαίρεση του υλικού.
Εκτός αυτού, οι αλλοτροπικές μορφές του χαλαζία είναι δυνατόν να μεταβάλλουν τις φυσικές ιδιότητες της πορσελάνης.
Η μεγαλύτερη ποσότητα SiO_2 που μπορεί να προστεθεί στην πορσελάνη είναι 20% και τοποθετείται στη σκόνη της οδοντίνης. Για τη σκόνη της αδαμαντίνης το ποσοστό αυτό δεν πρέπει να περνάει το 3%, γιατί ελαττώνει τη διαφάνεια του υλικού.
Γενικά, όσο μικρότερο είναι το ποσοστό του SiO_2, τόσο περισσότερο διαφανής είναι η πορσελάνη. Η διαφάνεια της πορσελάνης εξαρτάται, εκτός από την περιεκτικότητα σε χαλαζία και από την καθαρότητά του.
Γι' αυτό, θα πρέπει να χρησιμοποιείται τελείως καθαρός χαλαζίας, χωρίς προσμίξεις, επειδή εκτός από την ελάττωση της διαφάνειας, είναι δυνατό να προκληθεί και αλλαγή του χρώματος της πορσελάνης.

Ο Άστριος, αποτελεί για τις οδοντιατρικές κεραμικές μάζες, σε αντίθεση με τις πορσελάνες, το κύριο συστατικό. Χημικά ο άστριος είναι ένυδρο διπλό άλας του πυριτικού αργιλίου και στη φύση βρίσκεται με τη μορφή διαφόρων ενώσεων με κάλιο, νάτριο ή ασβέστιο.
Με βάση τη χημική του σύνθεση ξεχωρίζουν τέσσερεις τύποι άστριου:

- Το μετά καλίου άλας του άστριου, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (Ορθόκλαστο ή Λευκίτης)
- Το μετά νατρίου άλας του άστριου, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (Αλβίτης)
- Το μετά ασβεστίου άλας του άστριου, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (Ανορθίτης)
- Το μετά λιθίου άλας του άστριου, $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (Σποδοειδής).

Τα παραπάνω είδη αστρίων σπάνια εμφανίζονται σε καθαρή μορφή και συνήθως υπάρχουν σαν μίγματα. Τα άλατα του άστριου μαλακώνουν, απ' όλα τα είδη φυσικού πυριτίου, στις χαμηλότερες θερμοκρασίες.
Στην οδοντιατρική πορσελάνη χρησιμοποιείται το μετά καλίου ή νατρίου άλας, το οποίο έχει χρώμα λευκό ή γκρίζο ή ροδόχρουν έως κόκκινο.
Για τις οδοντιατρικές κεραμικές μάζες το ορθόκλαστο έχει τη μεγαλύτερη σημασία. Η θερμοκρασία που χρειάζεται για την πλήρη διάλυση των κρυστάλλων του λευκίτη είναι 1530°C και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο δεν αλλοιώνεται το σχήμα του ορθόκλαστου, κατά το στάδιο του μαλακού πλακούντα. Μόνο σε υψηλότερες θερμοκρασίες αρχίζει να λειώνει το ορθόκλαστο και να στρογγυλοποιούνται τα σχήματα.
Στο λειωμένο άστριο μπορούν να διαλυθούν μεγάλες ποσότητες χαλαζία, δημιουργώντας έτσι τη βάση για τις οδοντιατρικές κεραμικές μάζες.
Κατά τη διάρκεια του ψησίματος της πορσελάνης πυρακτώνεται, μαζί με τα άλλα συστατικά της και ο άστριος, ο οποίος υφίσταται χημική διάσπαση (πυροχημική αντίδραση), με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας υαλώδους και μιας κρυσταλλικής φάσης.
Η παραγωγή της υαλώδους φάσης, έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία υαλώδους περιβλήματος, το οποίο συγκρατεί κατά την ψύξη του υλικού όλα τα άλλα συστατικά, βοηθώ-

ντας έτσι στη διατήρηση του σχήματος των δοντιών και στην αντοχή της πορσελάνης.
Η υαλώδης μάζα του άστριου, που έχει ξαναθερμανθεί, μαλακώνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία, γι' αυτό και μια μάζα άστριου που έχει ήδη ψηθεί, μαλακώνει γρηγορότερα από μια μάζα άστριου που δεν έχει υποστεί προηγούμενους κύκλους ψησίματος. Οι πρώτες ύλες άστριου πρέπει να είναι μεγάλου βαθμού καθαρότητας, επειδή οι ιδιότητες των άστριων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική τους σύνθεση. Περιοχές με κατάλληλη ποιότητα άστριων για οδοντιατρική χρήση είναι η Νορβηγία και ο Καναδάς.
Ο άστριος που περιέχεται στην πορσελάνη είναι εύτηκτο συστατικό και επειδή κατά την πυράκτωσή του παράγει την υαλώδη φάση, χρησιμοποιείται και σαν υλικό εφυάλωσης. Η υαλώδης φάση είναι αυτή που προσδίδει, στις οδοντιατρικές πορσελάνες, τη διαφάνεια. Ο άστριος ρυθμίζει σε μεγάλο βαθμό και το συντελεστή θερμικής διαστολής της πορσελάνης.
Επειδή κατά την πυράκτωση του άστριου, ο οποίος αποτελεί το κυριώτερο συστατικό της οδοντιατρικής πορσελάνης, παράγεται υαλώδης φάση σε μεγάλο ποσοστό, η οδοντιατρική πορσελάνη θεωρείται γυαλί και ονομάζεται από πολλούς «οδοντιατρική ύαλος», μια και η δομή της διαφέρει από τη δομή της κοινής πορσελάνης.

Η αλουμίνα (Al_2O_3), είναι το μόνο συστατικό της οδοντιατρικής πορσελάνης που έχει κρυσταλλική δομή και είναι το σκληρότερο και ανθεκτικότερο γνωστό οξείδιο του αργιλίου. Προέρχεται από το βωξίτη και λαμβάνεται στην α- και τη γ- μορφή, ανάλογα με την κατεργασία.
Στις κεραμικές μάζες χρησιμοποιείται κυρίως η α-μορφή, η οποία είναι σκόνη με σφαιρικούς κόκκους μεγέθους κάτω των 10-20μm. Κατά την όπτηση της αλουμίνας, τα όρια των κόκκων της σκόνης λειώνουν και ενώνονται μεταξύ τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μετακίνηση των ορίων των κόκκων, την ελάττωση των μεταξύ τους κενών και κατ' επέκταση την ελάττωση των πόρων της μάζας του υλικού. Η σύντηξη των ορίων των κόκκων και η ελάττωση των κενών που υπάρχουν μεταξύ τους γίνεται ευκολότερα στην περιφέρεια, ενώ στο κέντρο της μάζας του υλικού παραμένουν πόροι, οι οποίοι επιτρέπουν μόνο σε ένα ποσοστό 2-10% τη διαπερατότητα του φωτός σε βάθος 1mm. Έτσι, το υλικό γίνεται αδιαφανές και γι' αυτό χρησιμοποιείται για να καλύψει το μεταλλικό υπόστρωμα, πάνω στο οποίο ψήνεται η πορσελάνη και για να δώσει αδιαφάνεια στο υλικό.
Όταν η αλουμίνα έχει μεγάλη καθαρότητα 97-99% λειώνει στους 1600-1650°C, ενώ όταν η καθαρότητά της είναι 85% λειώνει στους 1500°C, για να φτάσει στους 1300-1350°C όταν έχει καθαρότητα 75%.
Στην οδοντιατρική, χρησιμοποιείται αλουμίνα μεγάλης καθαρότητας και για να ελαττωθεί η θερμοκρασία τήξης προστίθενται διάφορες ουσίες, όπως οξείδια του ασβεστίου, του μαγνησίου, του πυριτίου, του μαγγανίου κ.λπ.
Τα οξείδια αυτά, κατά την όπτηση, δημιουργούν υαλώδη φάση και κατά την ψύξη, οπότε δημιουργείται η κρυσταλλική φάση, βοηθούν στην πρόσδεση με τα άλλα στρώματα της πορσελάνης, ενώ άλλα βοηθούν στην αύξηση της ταχύτητας διάχυσης των ατόμων.
Το οξείδιο του πυριτίου, είναι περίπου το μισό της συνολικής ποσότητας των οξειδίων των στοιχείων που αναφέρθηκαν.
Το οξείδιο του ασβεστίου βρίσκεται σε μεγαλύτερη ποσότητα από το οξείδιο του μαγνησίου. Μια τυπική σύσταση της οδοντιατρικής αλουμίνας, φαίνεται στον πίνακα 18.3.

Πίνακας 18.3. Τυπική σύσταση αλουμίνας %.

Τριοξείδιο του αργιλίου	87.70
Διοξείδιο του πυριτίου	7.10
Οξείδιο του ασβεστίου	1.61
Οξείδιο του μαγνησίου	1.32
Τριοξείδιο του χρωμίου	1.13
Τριοξείδιο του σιδήρου	0.25
Διοξείδιο του τιτανίου	0.13
Οξείδιο του νατρίου	0.40
Οξείδιο του καλίου	0.36

Το χρώμα της αλουμίνας είναι λευκό ή κρεμ και με την προσθήκη διαφόρων ουσιών, όπως μαγγάνιο, βανάδιο ή ζιρκόνιο σε διάφορες ποσότητες, επιτυγχάνεται η δημιουργία μεγάλης ποικιλίας χρωματικών τόνων.

Η οδοντιατρική αλουμίνα έχει πολύ καλές ιδιότητες, εμφανίζει μεγάλη αντοχή στην αποτριβή και στην προσβολή χημικών ουσιών, ενώ παράλληλα είναι ανθεκτική και δε λειώνει σε θερμοκρασίες μέχρι 1500°C.

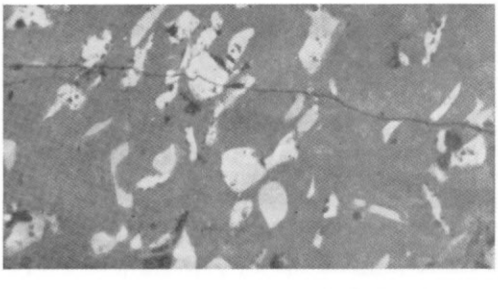
Η υψηλή θερμοκρασία τήξης της, βοηθάει στο να διατηρείται σταθερό το υπόστρωμα, πάνω στο οποίο ψήνεται η πορσελάνη.

Στη σκόνη της πορσελάνης προστίθενται μικρές ποσότητες αλουμίνας, για να γίνει το τελικό προϊόν ανθεκτικότερο. Τα σωματίδια της αλουμίνας είναι ανθεκτικότερα από εκείνα του χαλαζία. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη πλαστικότητά τους. Κατά την πυράκτωση της πορσελάνης, η αλουμίνα δεν επηρεάζεται όπως ο χαλαζίας, ο οποίος είναι δυνατό να μεταπέσει σε αλλοτροπική μορφή, ενώ παράλληλα δημιουργεί με την ύαλο της πορσελάνης διφασικό σύστημα, που έχει τον ίδιο συντελεστή θερμικής διαστολής με το γυαλί της πορσελάνης.

Η προσθήκη αλουμίνας κάνει ανθεκτικότερη την πορσελάνη. Η ανθεκτικότητα αυτή οφείλεται, εκτός των άλλων, και στο γεγονός, ότι οι κόκκοι της αλουμίνας δυσκολεύουν τη διακίνηση των ρωγμώσεων της πορσελάνης (Εικ. 18.6.). Αυτό συμβαίνει, γιατί απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για να γίνει η διακίνηση της ρωγμής μέσα από τον κόκκο της αλουμίνας. Έτσι, πορσελάνες με αλουμίνα έχουν όριο θραύσης διπλάσιο από εκείνο των απλών, εφ' όσον φυσικά ο συντελεστής θερμικής διαστολής τους είναι ο ίδιος. Σε αντίθετη περίπτωση, η προσθήκη αλουμίνας στην κεραμική ελάχιστα αυξάνει την ανθεκτικότητα του υλικού.

Η ψημένη αλουμίνα χρησιμοποιείται, επίσης, στην Οδοντιατρική για την κατασκευή προσθετικών αποκαταστάσεων, με τη μορφή προκατασκευασμένων ραβδίων, φύλλων ή σκόνης. Οι προκατασκευασμένες αυτές μορφές, είναι μίγμα αποτεφρωμένης αλουμίνας με μεθυλική σελουλόζη. Μετά από ορισμένη κατεργασία του μίγματος, το τελικό προϊόν είναι αλουμίνα ανακρυσταλλωμένη στους 1600°C. Το προϊόν αυτό έχει μεγάλη αντοχή και παρουσιάζει καλή αντίσταση στη χημική προσβολή.

Αρτύματα κράσης ή μεσόχωρα (Fluxes) είναι ουσίες, οι οποίες προστίθενται στην οδοντιατρική πορσελάνη και αλλάζουν αισθητά



Εικ. 18.6. Διακίνηση ρωγμής σε οδοντιατρική πορσελάνη ενισχυμένη με αλουμίνα. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής των δύο υλικών είναι ο ίδιος.

τόσο τη θερμοκρασία τήξης, όσο και το συντελεστή θερμικής διαστολής. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιούνται κυρίως το οξείδιο του λιθίου και το πυριτικό κάλιο, ο ανυδρίτης του βόρακα, το οξείδιο του μαγνησίου, το πεντοξείδιο του φωσφόρου κ.λπ. Οι ουσίες αυτές δεν ελαττώνουν την ανθεκτικότητα και τη διαλυτότητα της πορσελάνης.

18.3. Υλικά εφυάλωσης

Τα υλικά εφυάλωσης είναι εύτηκτα γυαλιά, με μεγάλη ποικιλία ως προς τη σύνθεσή τους. Χρησιμεύουν για να προσδίδουν στην ήδη ψημένη πορσελάνη μια λεία επιφάνεια. Τα υλικά εφυάλωσης πρέπει να είναι «συντονισμένα» με τις κεραμικές μάζες, ως προς ορισμένες ιδιότητες – ανάμεσα σ' αυτές ιδιαίτερη σημασία έχει ο συντελεστής θερμικής διαστολής – ώστε να διατηρείται για μακρύ χρονικό διάστημα, το ευνοϊκό αποτέλεσμα.

18.4. Χρωματισμός των κεραμικών μαζών

Οι κόκκοι της πορσελάνης εμφανίζονται με διαφορετικό χρώμα, ανάλογα με το αν αποτελούνται από μονές φάσεις γυαλιού ή από πολυφασικό γυαλί. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό δείκτη διάθλασης που έχει ο κάθε κόκκος. Έτσι, είναι δυνατόν να κατασκευαστεί πορσελάνη με μεγάλη διαφάνεια, όπως το γυαλί, ή πορσελάνη με οπαλίζουσα σταχτομπλέ ημιδιαφάνεια, παρόμοια με αυτή της φυσικής αδαμαντίνης.

Για την απόδοση του χρωματισμού των φυσικών δοντιών, χρησιμοποιούνται κυρίως δύο απλές φάσεις κόκκων γυαλιού, με μικρή διαφορά στο δείκτη διάθλασης, που αποδίδουν γκρίζα ημιδιαφάνεια με οπαλιοειδή χαρακτηριστικά. Αυτό, όμως, δεν είναι αρκετό για την πιστή απομίμηση του χρώματος των φυσικών δοντιών.

Κάθε δόντι αποτελείται κατά βάση από δύο συστατικά, τα οποία με το διαφορετικό τους πάχος, στα διάφορα σημεία του δοντιού και τη διαφορετική τους χρωματική συμπεριφορά, συνθέτουν το χρώμα του. Τα συστατικά αυτά είναι η ημιδιαφανής οδοντίνη, με κίτρινο-πορτοκαλί απόχρωση και η έντονα διαφανής αδαμαντίνη με ουδέτερη χρωματική συμπεριφορά. Η απομίμηση, από την πορσελάνη, του χρώματος των φυσικών δοντιών, επιτυγχάνεται με την αλλαγή της χρωματικής έντασης των κίτρινων και γκρίζων τόνων. Προστίθενται, επίσης, μικρές ποσότητες κόκκινων και πράσινων χρωμάτων, ενώ για τις λεπτές κοπτικές γωνίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μπλε χρωματικά συστατικά.

Αποφασιστικό ρόλο στη χρωματική απόδοση, παίζει το μέσο τριτημόριο του δοντιού, επειδή στο σημείο αυτό βρίσκεται και το παχύτερο στρώμα της οδοντίνης, το οποίο αντανακλά και διαχέει τη μεγαλύτερη ποσότητα φωτός.

Οι χρωματικές προσθήκες των κεραμικών μαζών πρέπει να αντέχουν στις υψηλές θερμοκρασίες, γι' αυτό χρησιμοποιούνται μόνο ορυκτές χρωστικές, όπως ορισμένα έγχρωμα μεταλλικά οξείδια, μεταξύ των οποίων είναι:

του σιδήρου = κόκκινο
του χρωμίου = πράσινο
του κοβαλτίου = μπλε
του ιριδίου = μαύρο
του αργύρου = πορτοκαλί
του νικελίου = γκρί
του χρυσού = πορφυρό
του κασσιτέρου = λευκό
του τιτανίου = γκριζο-κίτρινο
του μαγγανίου = βιολετί

Πρέπει να τονιστεί, ότι τα χρώματα που

αποδίδουν τα παραπάνω οξείδια εξαρτώνται μεταξύ άλλων και από την ποσότητά τους και την ατμόσφαιρα του ψησίματος (κενό αέρος ή όχι).

Προκειμένου οι κεραμικές μάζες να μιμηθούν την ιδιότητα του φθορισμού, που παρουσιάζουν τα φυσικά δόντια – γίνεται αισθητή κάτω από ορισμένες συνθήκες, όπως π.χ. στις discothèques, όπου το μεγάλο ποσοστό υπεριώδους ακτινοβολίας (UV ακτινοβολία) μεγάλου μήκους κύματος, κάνει τα δόντια να φαίνονται μπλε-άσπρα, μέχρι κίτρινα-άσπρα – περιείχαν στην αρχή οξείδιο του ουρανίου (UO_2), με το οποίο επιτυγχάνεται ανοιχτοπράσινος φθορισμός και οξείδιο του δημητρίου (CeO_2), με το οποίο επιτυγχάνεται μεγαλύτερη προσέγγιση προς το φθορισμό των φυσικών δοντιών. Αργότερα, όταν διαπιστώθηκε ότι το ουράνιο είναι επικίνδυνο, ως ραδιενεργό στοιχείο, έγιναν προσπάθειες να αντικατασταθεί από άλλα στοιχεία, όπως οι σπάνιες γαίες.

18.5. Τα είδη των οδοντιατρικών κεραμικών μαζών

Οι οδοντιατρικές κεραμικές μάζες ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με τη χρήση τους ή τον τρόπο της επεξεργασίας τους. Έτσι, έχουμε πορσελάνες με υψηλό σημείο τήξης (1200°-$1400^{o}C$), πορσελάνες με μέτριο σημείο τήξης (1000°-$1200^{o}C$) και πορσελάνες με χαμηλό σημείο τήξης (κάτω από $1000^{o}C$).

Ανάλογα με το σκοπό για τον οποίο προορίζονται ταξινομούνται:

- Σε πορσελάνες για κατασκευή στεφανών Jacket
- Σε πορσελάνες για κατασκευή ενθέτων, επενθέτων και όψεων
- Σε διορθωτικές πορσελάνες
- Σε κεραμικά χρώματα
- Σε πορσελάνες για μεταλλοκεραμική

18.6. Ιδιότητες

Επειδή τα άτομα του γυαλιού, μετά την υαλοποίηση, δεν είναι εύκολο να μετακινηθούν, τα γυαλιά δεν είναι όλκιμα. Στις διατμητικές τάσεις η αντίσταση των γυαλιών είναι πολύ χαμηλή. Αντίθετα, στις θλιπτικές τάσεις έχουν μεγάλη αντοχή και θεωρητικά και στις εφελκυστικές.

Τα οδοντιατρικά κεραμικά υλικά, όμως, έχουν μικρή αντοχή στον εφελκυσμό, γιατί έχουν ανώμαλη επιφάνεια με πόρους και μικροσκοπικές ρωγμώσεις.

Οι ρωγμώσεις αυτές δημιουργούνται κατά την ψύξη της πορσελάνης, μετά την όπτησή της και η πυκνότητά τους είναι ανάλογη με το ρυθμό ψύξης.

Κατά την ψύξη, δημιουργούνται στις διάφορες στοιβάδες διαφορετικές τάσεις, γιατί η εξωτερική στιβάδα στερεοποιείται πρώτη, ενώ ο πυρήνας είναι ακόμα θερμός. Κατά συνέπεια, ενώ η εξωτερική στιβάδα βρίσκεται υπό θλιπτική τάση, ο πυρήνας, του οποίου η θερμική συστολή μερικώς αναστέλλεται λόγω της στερεοποίησης της εξωτερικής στιβάδας, βρίσκεται υπό εφελκυστική τάση.

Η διαφορά αυτής της θερμικής συστολής, είναι η αιτία της πρόκλησης ρωγμών στην επιφάνεια, που μπορεί να φτάσει σε σπάσιμο αν η ψύξη γίνει απότομα.

Οι ρωγμώσεις αυτές διακινούνται μέσα στη μάζα της πορσελάνης και γύρω από αυτές δημιουργούνται, όπως είναι φυσικό, αυξημένες εσωτερικές μικροτάσεις. Η διακίνηση των ρωγμώσεων, η οποία δεν ακολουθεί ευθεία γραμμή, προκαλεί ελάττωση της αντίστασης της πορσελάνης, με τρόπο ανάλογο προς τα μέταλλα. Κατά την εφαρμογή

θλιπτικών δυνάμεων δεν παρατηρείται διακίνηση των ρωγμώσεων και γι' αυτό η αντοχή της πορσελάνης είναι μεγαλύτερη.
Η δημιουργία ρωγμών δεν επηρεάζεται από το περιβάλλον, στο οποίο γίνεται η όπτηση του υλικού.
Για να αυξηθεί η αντοχή της πορσελάνης, προστίθεται στη σκόνη αλουμίνα, της οποίας οι κόκκοι ελαττώνουν την ταχύτητα ανάπτυξης των ρωγμών.
Τέλος, πρέπει να σημειωθεί, ότι επανειλημμένα ψησίματα της πορσελάνης μειώνουν την αντοχή της κατά 25%.
Η ανθεκτικότητα της πορσελάνης εξαρτάται από τη σύνθεσή της, αλλά και από την εσωτερική δομή του υλικού. Οι πόροι και οι φυσαλίδες του αέρα ελαττώνουν την ανθεκτικότητά της. Σημαντικός παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την ανθεκτικότητα της πορσελάνης, είναι η θερμοκρασία όπτησης και η ταχύτητα ψύξης.
Η θερμοκρασία όπτησης έχει βρεθεί, ότι επηρεάζει την αντοχή του υλικού. Έτσι, μια χαμηλή θερμοκρασία, η οποία εφαρμόζεται για μεγάλο χρονικό διάστημα, δίνει ανθεκτικότερο υλικό, απ' ότι υψηλή θερμοκρασία.
Η υπερθέρμανση της πορσελάνης μειώνει την αντοχή της και συγχρόνως της δίνει ένα χρώμα γκρίζο-σταχτί, ενώ το υλικό αποκτά εμφάνιση γυαλιού.
Η ταχύτατη ψύξη επηρεάζει την αντοχή του υλικού, λόγω της δημιουργίας ρωγμών στην επιφάνεια και στη μάζα του.
Η υαλοποίηση, κατά το τελικό στάδιο ψησίματος της πορσελάνης, αυξάνει την αντοχή της, επειδή παρεμποδίζει τη διακίνηση των ρωγμών. Η αφαίρεση του εφυαλώματος προκαλεί ελάττωση της ανθεκτικότητας της πορσελάνης μέχρι και 50%. Έτσι, πριν συγκολληθεί μια προσθετική εργασία στο στόμα, θα πρέπει να γίνεται δοκιμή, ώστε να μην χρειάζεται τροχισμός της πορσελάνης μετά την υαλοποίηση της επιφάνειάς της.
Στις πορσελάνες οι οποίες περιέχουν αλουμίνα, η αντοχή δε φαίνεται να επηρεάζεται πολύ από την ύπαρξη ή όχι εφυαλώματος. Αυτό επιβεβαιώνει την άποψη, ότι οι πορσελάνες από αλουμίνα έχουν μεγάλη αντίσταση στη διακίνηση των ρωγμών, λόγω της μεγάλης αντοχής της αλουμίνας. Αυτό οφείλεται πιθανόν, στο ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες η πυροπλαστική ροή της πορσελάνης είναι μικρότερη και έτσι δίνεται η δυνατότητα στη λειωμένη υαλώδη φάση να «τρέξει» ανάμεσα στα άτηκτα κρυσταλλικά στοιχεία, να τα συνδέσει καλά μεταξύ τους και να καλύψει περισσότερα κενά.
Αντίθετα, στις υψηλές θερμοκρασίες η ροή είναι μεν μεγαλύτερη, αλλά τα κρυσταλλικά στοιχεία λειώνουν, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η ανθεκτικότητα του υλικού, γιατί χαλάει η αναλογία μεταξύ υαλώδους και κρυσταλλικής φάσης.
Ο συντελεστής θερμικής διαστολής της πορσελάνης είναι περίπου ίδιος με αυτόν του δοντιού και κυμαίνεται από 6,4 - 7,8 $x10^{-6}$ κατά βαθμό θερμοκρασίας.
Οι πορσελάνες για μεταλλοκεραμική έχουν μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής διαστολής, ο οποίος κυμαίνεται από 12,2, έως 14,7 $x10^{-6}$ για θερμοκρασία από 100 έως 615°C.
Η συστολή της πορσελάνης εξαρτάται κυρίως από τη συμπύκνωσή της, κατά το στάδιο της κατασκευής των εργασιών, ενώ σε μικρό βαθμό επηρεάζεται και από τη σύνθεσή της.
Η συστολή οφείλεται στη θερμική αντίδραση της μάζας του υλικού κατά το στάδιο της όπτησης, οπότε γίνεται η τήξη των συστατικών της και η συγκόλληση των κόκκων.
Το τελικό προϊόν έχει δομή, η οποία χαρακτηρίζεται από δίκτυο υαλώδους φάσης, στα κενά του οποίου υπάρχουν τα στοιχεία της κρυσταλλικής φάσης.

Η δημιουργία πόρων στο σώμα και την επιφάνεια της ψημένης πορσελάνης, οφείλεται στην παγίδευση των φυσαλίδων του αέρα μεταξύ των διάκενων, τα οποία υπάρχουν ανάμεσα στους κόκκους κατά το στάδιο της όπτησης.

Πόροι είναι δυνατόν, ακόμη, να δημιουργηθούν από διάφορα παραπροϊόντα, τα οποία παράγονται κατά τη χημική αντίδραση των συστατικών του υλικού στις υψηλές θερμοκρασίες. Οι πόροι ελαττώνουν τη διαφάνεια και την αντοχή της πορσελάνης.

Στις χοντρόκοκκες πορσελάνες οι πόροι είναι μεγάλοι και λίγοι, ενώ στις λεπτόκοκκες είναι μικροί και πολλοί. Έτσι, οι λεπτόκοκκες πορσελάνες είναι περισσότερο αδιαφανείς από τις χοντρόκοκκες, λόγω της διαφοράς που έχει ο δείκτης διάθλασης της πορσελάνης από εκείνον του αέρα.

Στις πορσελάνες υψηλού σημείου τήξης δεν παρατηρούνται πολλοί πόροι στην επιφάνεια, δεδομένου ότι στις υψηλές θερμοκρασίες η γλοιότητα της υαλώδους φάσης είναι ελαττωμένη, σε σχέση με εκείνη των πορσελανών χαμηλότερων θερμοκρασιών. Έτσι, τα παραγόμενα αέρια φεύγουν εύκολα από την επιφάνεια του υλικού.

Για να εξαφανιστούν οι πόροι από την επιφάνεια της πορσελάνης, θα πρέπει η όπτησή της να γίνεται σε κενό ή ατμόσφαιρα αερίων, τα οποία να μπορούν εύκολα να διαχυθούν ή να διαλυθούν στη μάζα της πορσελάνης. Η δημιουργία κενού στον κλίβανο κατά την όπτηση, αλλά και κατά την ψύξη της πορσελάνης, ελαττώνει κατά πολύ τον αριθμό και το μέγεθος των φυσαλίδων.

18.7. Πορσελάνη για μεταλλοκεραμική

Οι μεταλλοκεραμικές εργασίες, γίνονται με την όπτηση της πορσελάνης πάνω σε μεταλλικούς σκελετούς, οι οποίοι έχουν ειδικά σχεδιαστεί και κατασκευαστεί για να αποτελέσουν την υποδομή της όλης εργασίας.

Οι μεταλλοκεραμικές εργασίες παριστάνουν σύστημα τριών φάσεων και αποτελούνται από το μέταλλο, την πορσελάνη και τη μεσόφαση (μεταλλοκεραμικός δεσμός).

Οι πορσελάνες για μεταλλοκεραμική, αποτελούνται από πέντε κυρίως ομάδες οξειδίων:

SiO_2	55-60%
Al_2O_3	12-15%
Αλκάλια (Na_2O, K_2O, CaO, Li_2O	6-15%
Αρτύματα κράσης (B_2O_3)	3 -5%

Από τη σύνθεση συμπεραίνεται, ότι πρόκειται για ύαλους του τύπου των αλκαλικών αστρίων, των οποίων η φυσική κατάσταση βασίζεται κυρίως στην ύπαρξη σημαντικής ποσότητας υαλώδους φάσης.

Το διοξείδιο του πυριτίου έχει μεγάλο σημείο τήξης και όταν λειώνει εμφανίζει μεγάλη γλοιότητα, ενώ η αντίστασή του στην επίδραση των χημικών δράσεων είναι μεγάλη και ο συντελεστής θερμικής διαστολής του μικρός.

Η αλουμίνα (Al_2O_3), η οποία είναι πυρίμαχο συστατικό με μεγάλη γλοιότητα στην υγρή κατάσταση, σκληραίνει με αργό ρυθμό εμποδίζοντας την αποϋαλοποίηση, έχει μεγάλη μηχανική αντοχή και αντίσταση στις χημικές επιδράσεις και διαθέτει μικρό συντελεστή θερμικής διαστολής.

Από τα οξείδια των αλκαλίων, το Na_2O είναι εύτηκτο υλικό, το οποίο σκληραίνει αργά και έχει μικρή γλοιότητα. Η αντοχή του στις χημικές επιδράσεις, καθώς και η μηχανική του αντοχή είναι μικρή. Αντίθετα, έχει μεγάλο συντελεστή θερμικής διαστολής.

Το K_2O έχει τις ίδιες ιδιότητες με το Na_2O εκτός από τη γλοιότητά του, η οποία είναι μεγάλη. Το CaO χρησιμοποιείται σαν παράγοντας τήξης και σκληραίνει γρήγορα, ενώ

αν βρίσκεται σε μεγάλη αναλογία, μπορεί να προκαλέσει αποϋαλοποίηση. Το Li_2O βοηθάει στην ελάττωση του σημείου τήξης της πορσελάνης.

Οι αδιαφανείς ουσίες είναι τύπος αδιαφανούς πορσελάνης, με την οποία γίνεται η επίστρωση του μετάλλου και παίζουν σπουδαίο ρόλο στην ανάπτυξη του μεταλλοκεραμικού δεσμού, καθώς και στην απόδοση του χρωματισμού. Η αδιαφάνεια των ουσιών αυτών βασίζεται στην αδιαφάνεια του τιτανίου κυρίως, το οποίο έχει το μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης (2,52 - 2,76).

Σαν αρτύματα κράσης, χρησιμοποιούνται το ZnO και το B_2O_3. Το ZnO, το οποίο δρα κυρίως σαν παράγοντας τήξης, έχει μεγάλη γλοιότητα, μικρό συντελεστή θερμικής διαστολής και μειώνει την αντίδραση στις χημικές επιδράσεις.

Το B_2O_3 χαμηλώνει το σημείο τήξης της πορσελάνης, χωρίς να επηρεάζει την ανθεκτικότητα της επιφάνειάς της.

Κατά την τήξη, ο ανυδρίτης του βόρακα δρα σαν παράγοντας τήξης και σαν διαλυτική ουσία των διαφόρων συστατικών της πορσελάνης, βοηθώντας έτσι την πυροχημική αντίδραση του υλικού. Πέρα όμως από αυτό, έχει την ιδιότητα να διαλύει τα μεταλλικά οξείδια της επιφάνειας του μετάλλου, συντελώντας έτσι στη σύνδεση της πορσελάνης με το μέταλλο.

Η προσθήκη οξειδίου του βορίου στην πορσελάνη, ελαττώνει το συντελεστή θερμικής διαστολής και γι' αυτό πολλές φορές αντικαθιστά τα αλκάλια.

Η τοποθέτηση του B_2O_3 στη σκόνη της πορσελάνης, γίνεται μετά την παρασκευή της σκόνης της πορσελάνης. Έτσι, κάθε κόκκος πορσελάνης περιβάλλεται από λεπτή ταινία B_2O_3, η οποία ελαττώνει την επιφανειακή τάση, βοηθώντας τη ροή του υλικού κατά τη διάρκεια της όπτησης.

Οι πορσελάνες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για επένδυση μεταλλικών στεφανών, θα πρέπει να έχουν συντελεστή θερμικής διαστολής λίγο μικρότερο από εκείνον του μετάλλου, ώστε κατά τη στερεοποίησή τους να ασκούν μικρής έντασης θλιπτικές τάσεις πάνω στο μεταλλικό σκελετό.

Η επιφανειακή τάση και η γλοιότητα της λειωμένης πορσελάνης για μεταλλοκεραμική, έχουν την ίδια επίδραση στις ιδιότητες, με εκείνες που αναφέρθηκαν για τις κοινές πορσελάνες.

Για τη μεταλλοκεραμική χρησιμοποιούνται ειδικές κεραμικές μάζες. Σημαντικό ρόλο παίζει, σ' αυτή την περίπτωση, η αντιστοιχία των κεραμικών μαζών και των κατάλληλων κραμάτων ως προς:

- **Το συντελεστή θερμικής διαστολής των δύο υλικών**
- **Τη θερμοκρασία ψησίματος**
- **Το μέτρο ελαστικότητας**

Οι απαιτήσεις που έχουμε από τις κεραμικές μάζες, είναι:

- **Αντοχή στο στοματικό περιβάλλον**
- **Αντοχή στη θλίψη, την κάμψη και τον εφελκυσμό**
- **Διαρκής δεσμός με το κράμα**
- **Αντιστοιχία θερμικής διαστολής**
- **Αντοχή στην εναλλαγή θερμοκρασίας**
- **Αισθητική χρωματική απόδοση και ημιδιαφάνεια**
- **Να μην επηρεάζονται από τη θερμότητα κατά τη συγκόλληση**
- **Καλή επεξεργασιμότητα**

Τα κράματα που χρησιμοποιούνται, για να είναι κατάλληλα για μεταλλοκεραμική, πρέπει να ανταποκρίνονται στις εξής απαιτήσεις:

- **Να είναι ανθεκτικά στο στοματικό περιβάλλον (αντοχή στη διάβρωση)**
- **Να έχουν υψηλές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων (μέτρο ελαστικότητας κ.λπ.)**
- **Να δημιουργούν οξείδια σύνδεσης**
- **Να μην δημιουργούν έγχρωμα, επιφανειακά οξείδια**

- **Να έχουν σημείο στερεοποίησης (solidus), το λιγότερο 150°C πάνω από το σημείο που ψήνονται οι κεραμικές μάζες**
- **Να έχουν αντίστοιχο, με τις κεραμικές μάζες, συντελεστή θερμικής διαστολής (ελάχιστα μεγαλύτερο από εκείνον των κεραμικών μαζών)**
- **Να μπορούν να υποστούν συγκόλληση πριν και μετά το ψήσιμο των κεραμικών μαζών**
- **Να μπορούν να συνδυαστούν με άλλα κράματα.**

Οι κεραμικές μάζες που χρησιμοποιούνται στη μεταλλοκεραμική αποτελούνται από:

- **Αδιαφάνεια (Opaque)**
- **Οδοντίνη (σώμα)**
- **Αδαμαντίνη**
- **Χρώματα**

και ανήκουν στην κατηγορία των χαμηλής τήξης (900°C μέχρι 980°C) κεραμικών μαζών.

Η αδιαφάνεια παίζει το σημαντικότερο ρόλο στο δεσμό μετάλλου-κεραμικής και γι' αυτό διαφέρει, ως προς τη σύσταση, από την οδοντίνη. Η αδιαφάνεια περιέχει σε μεγαλύτερο ποσοστό, απ' ότι η οδοντίνη, TiO_2, ZrO_2 και SnO_2.

Τα ειδικά επιπλέον στοιχεία που περιέχονται στην αδιαφάνεια, της προσδίδουν τις απαιτούμενες απ' αυτήν ιδιότητες όπως:

- **Αδιαφάνεια, έτσι ώστε να μην προβάλλουν τα οξείδια του μετάλλου, τα οποία θα είχαν αρνητική επίδραση στην απόδοση του χρώματος.**
- **Διαβροχή και σύνδεση με τη μεταλλική επιφάνεια**
- **Εξισορρόπηση του συντελεστή θερμικής διαστολής, με εκείνον του κράματος.**

Τα τελευταία χρόνια, έχει δοθεί ιδιαίτερη σημασία στην εξέλιξη της αδιαφάνειας, έτσι ώστε η χρωματική εξουδετέρωση των χρωματικών οξειδίων να κρίνεται ως ικανοποιητική, ακόμη και σε περιπτώσεις που το πάχος που έχουμε στη διάθεσή μας είναι μικρό.

Επειδή ο συντελεστής θερμικής διαστολής των κραμάτων παραμένει αμετάβλητος, επιτυγχάνεται η τροποποίηση του συντελεστή θερμικής διαστολής των κεραμικών μαζών με διάφορες προσθήκες.

Ένας άλλος παράγοντας, που επηρεάζει το συντελεστή θερμικής διαστολής (Σ.Θ.Δ.) των κεραμικών μαζών, είναι ο αριθμός των ψησιμάτων και οι συνθήκες ψύξης, μετά από κάθε ψήσιμο. Σε γενικές γραμμές, ο Σ.Θ.Δ. αυξάνει με τον αριθμό των ψησιμάτων, υπάρχουν όμως και κεραμικές μάζες, οι οποίες διατηρούν σταθερό Σ.Θ.Δ., ανεξάρτητα από τον αριθμό των ψησιμάτων.

Η δυνατότητα που υπάρχει, να μεταβάλλεται ο Σ.Θ.Δ. των οδοντιατρικών κεραμικών μαζών, κατά την εργαστηριακή επεξεργασία, μας επιτρέπει σήμερα τη χρησιμοποίηση των διαφόρων τύπων κραμάτων, παρά το διαφορετικό Σ.Θ.Δ. που αυτά διαθέτουν.

Η παραπάνω δυνατότητα προϋποθέτει, από τη μεριά του οδοντοτεχνίτη, προκαταρκτικά πειράματα, προκειμένου να χρησιμοποιήσει ένα διαφορετικό κράμα, από αυτό που η κάθε εταιρεία προτείνει για τις κεραμικές μάζες που κατασκευάζει.

Για να γίνει κατανοητό αυτό, αναφερόμαστε στα πειράματα του P. Dorsch, ο οποίος έχει ιδιαίτερα ασχοληθεί με το Σ.Θ.Δ. Ψήνοντας, λοιπόν, πορσελάνη Vivodent-ITS πάνω σε κράμα Co-Cr με υψηλό Σ.Θ.Δ. με κανονικές συνθήκες, παρατηρούμε ελαττώματα στην πορσελάνη (ξεφλουδίσματα). Εάν ακολουθήσουμε αργή ψύξη μέχρι τους 600°C, μετά από δύο ψησίματα οδοντίνης και ένα ψήσιμο εφυάλωσης, το αποτέλεσμα είναι άψογο. Εάν όμως, μετά το ψήσιμο της εφυάλωσης, ακολουθήσουμε κανονική και όχι αργή ψύξη, τότε μεγαλώνει η διαφορά του Σ.Θ.Δ. μεταξύ κράμα-

τος και πορσελάνης, έτσι ώστε να εμφανίζονται ξεφλουδίσματα στην πορσελάνη.
Η παραπάνω διαδικασία μπορεί να θεωρηθεί σαν γενικός οδηγός, δεν αποκλείει όμως παρεκκλίσεις, ανάλογα με τα υλικά που ο καθένας χρησιμοποιεί.
Ο πιο σίγουρος τρόπος, είναι η τήρηση των οδηγιών του κατασκευαστή και η προσωπική έρευνα και παρατήρηση, προκειμένου να ακολουθήσουμε διαφορετική μέθοδο, από αυτή που προτείνει ο κατασκευαστής.

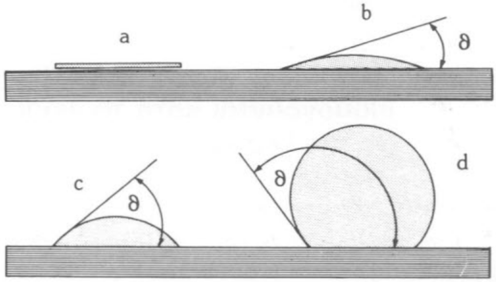
18.8. Μεταλλοκεραμικός δεσμός

Ο τρόπος, που τα άτομα των διαφόρων κραμάτων μεταλλοκεραμικής συνδέονται μεταξύ τους (μεταλλικός δεσμός), διαφέρει από τον τρόπο που συνδέονται μεταξύ τους τα άτομα των κεραμικών μαζών (ιοντικός δεσμός). Παρά το γεγονός, ότι πρόκειται για δύο τόσο διαφορετικά υλικά, είναι δυνατός ο συνδυασμός τους, με αποτέλεσμα την κατασκευή μεταλλοκεραμικών εργασιών ικανών να αντέχουν στις δυνάμεις της μάσησης. Ο συνδυασμός αυτών των δύο υλικών (μετάλλου-κεραμικής μάζας) οφείλεται στο δεσμό που αναπτύσσεται μεταξύ τους και ο οποίος ονομάζεται «μεταλλο-κεραμικός δεσμός».
Ο μεταλλο-κεραμικός δεσμός μπορεί να χαρακτηριστεί σαν αλληλοεπικάλυψη:

- **Δυνάμεων van der Waal's (μοριακός δεσμός)**
- **Μηχανικής συγκράτησης**
- **Θλιπτικών δυνάμεων που ασκούνται κατά τη συρρίκνωση της κεραμικής μάζας, σαν συνέπεια του διαφορετικού συντελεστή θερμικής διαστολής μετάλλου-κεραμικής μάζας**
- **Χημικού δεσμού μέσω των μεταλλικών οξειδίων**

18.8.1. Δυνάμεις van der Waal's ή μοριακός δεσμός

Σύμφωνα με τον ορισμό της φυσικής, πρόκειται για ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις διπολικής έλξης, που αναπτύσσονται όταν διπολικά άτομα πλησιάσουν μεταξύ τους. Είναι ασταθής δεσμός – τουλάχιστον 1.000 φορές ασθενέστερος από τις δυνάμεις του ιοντικού και του μεταλλικού δεσμού – και συνήθως συνυπάρχει με κάποιο άλλο είδος δεσμού, διαδραματίζοντας δευτερεύοντα ρόλο.
Το μεταλλοκεραμικό σύστημα μπορεί να παρομοιαστεί με το σύστημα κεριού-νερού. Προκειμένου να έχουμε καλή διαβροχή του κεριού από το νερό, προσθέτουμε στο νερό ένα μειωτή της επιφανειακής τάσης. Στις συνηθισμένες κεραμικές μάζες προστίθεται, για τη μείωση της επιφανειακής τάσης, K_2O, Na_2O, βόρακας (BH_3O_9) ή παρόμοιες ενώσεις. Στην πράξη, παρατηρούνται συχνά ρωγμές στην κεραμική μάζα, οι οποίες πιθανόν να οφείλονται και στο γεγονός, ότι ο μεταλλικός σκελετός ήρθε σε επαφή με τα δάχτυλα (λιπαρά) και έτσι παρεμποδίστηκε η καλή διαβροχή του μετάλλου από την κεραμική μάζα (Εικ. 18.7.).



Εικ. 18.7. Η διαβροχή της επιφάνειας του κράματος, από τη ρευστή κεραμική μάζα. α = πολύ καλή συνοχή, d = κακή συνοχή. (Από Henning).

18.8.2. Μηχανική συγκράτηση

Ενώ οι Shell και Nielsen, με βάση μηχανικά πειράματα τα οποία σήμερα χαρακτηρίζονται σαν κλασσικά, δεν παραδέχονται συμμετοχή της μηχανικής συγκράτησης στο δεσμό, οι Vickery και Badinelly υπολογίζουν τη συμμετοχή της μηχανικής συγκράτησης στο δεσμό κατά 22%.

Ο Henning συμφωνεί με τους Lavine και Custer, οι οποίοι παρατήρησαν μια αύξηση της αντοχής του δεσμού κατά 13 - 15%, στην περίπτωση που η επιφάνεια αδροποιείται με κοπτικό εργαλείο διαμαντιού. Το ίδιο αποτέλεσμα επιφέρει και η αδροποίηση με αμμοβολή. Με την αμμοβολή αυξάνει η δραστική επιφάνεια και κατά συνέπεια η αντοχή του δεσμού.

Οι Ludovich και Goodkind παρατήρησαν, ότι η αδροποίηση της μεταλλικής επιφάνειας αυξάνει σημαντικά τη δύναμη του δεσμού στα κράματα μη ευγενών μετάλλων, αλλά πιστεύουν ότι αυτό πρέπει να ερευνηθεί περισσότερο.

Οι Carpenter και Goodkind συμφωνούν με τους Shell και Nielsen ότι, στα κράματα χρυσού η συμβολή της αδροποίησης στο δεσμό είναι ελάχιστη, ενώ στα κράματα μη ευγενών μετάλλων, η αδροποίηση αυξάνει ελαφρά την αντοχή του δεσμού.

18.8.3. Θλιπτικές τάσεις που δημιουργούνται κατά το ψήσιμο της κεραμικής μάζας

Κατά το ψήσιμο της κεραμικής μάζας πάνω στο μεταλλικό σκελετό, η κεραμική μάζα πρέπει να βρίσκεται κάτω από την επίδραση μικρής έντασης θλιπτικών τάσεων. Για να γίνει αυτό, πρέπει ο συντελεστής θερμικής διαστολής του μετάλλου να είναι λίγο μεγαλύτερος, από το συντελεστή θερμικής διαστολής της κεραμικής μάζας. Παρ' όλα αυτά, η διαφορά του συντελεστή θερμικής διαστολής των δύο υλικών (μετάλλου-κεραμικής μάζας) δεν θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 1-2 $\times 10^{-6}$. $^{o}C^{-1}$, για να μην υπάρχει ο κίνδυνος έγκλεισης τάσεων και σπασίματος της κεραμικής μάζας.

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής των κραμάτων παραμένει σταθερός, κατά τη διάρκεια του ψησίματος των κεραμικών μαζών, ενώ ο συντελεστής θερμικής διαστολής των κεραμικών μαζών επηρεάζεται από τον αριθμό των ψησιμάτων και τον τρόπο ψύξης της πορσελάνης.

Ειδικότερα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής της κεραμικής μάζας της οδοντίνης, αυξάνει σημαντικά με τον αριθμό των ψησιμάτων, ενώ οι τιμές για το opaque εμφανίζουν ελάχιστη μείωση.

Στην περίπτωση της αργής ψύξης της πορσελάνης, έχουμε αύξηση του συντελεστή θερμικής διαστολής, τόσο της κεραμικής μάζας της οδοντίνης, όσο και του opaque.

18.8.4. Χημικός δεσμός

Έχουν γίνει πολυάριθμες έρευνες για να ερμηνευτεί ο μηχανισμός του δεσμού στη μεσόφαση μετάλλου-κεραμικής μάζας και έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες.

Σε γενικές γραμμές είναι παραδεκτό, ότι με την οξείδωση του κράματος δημιουργούνται στην επιφάνειά του οξείδια – άλλοτε απλά και άλλοτε πολύπλοκα – τα οποία αντιδρούν με τα οξείδια της πορσελάνης, τα οποία είναι συνήθως οξείδια του πυριτίου και σχηματίζουν ένα χημικό δεσμό.

Ο χημικός δεσμός χαρακτηρίζεται, σήμερα, γενικά σαν ο κύριος δεσμός (συμμετοχή στο δεσμό περισσότερο από 50%), επειδή οι δυνάμεις van der Waal's είναι

πολύ μικρές (1%) και προπαντός δεν προσφέρονται σε καμιά τεχνική για υπολογισμό.

Σαν παράγοντες δημιουργίας οξειδίων, οι οποίοι προστίθενται κυρίως στο κράμα, αλλά και στο opaque της κεραμικής μάζας, χρησιμοποιούνται μέταλλα που δεν έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στο χρώμα της πορσελάνης. Έτσι, απορρίπτονται π.χ. τα οξείδια του αντιμονίου, του κοβαλτίου και του χαλκού, παρά το γεγονός ότι έχουν ανιχνευτεί σε διάφορα πειράματα, καθώς και ορισμένα μέταλλα που ασκούν δυσμενή επίδραση στο χρώμα.

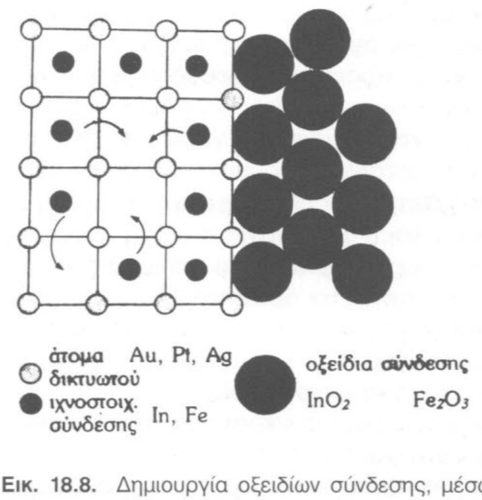
Τα μη ευγενή μέταλλα, που κυρίως προστίθενται στα σύγχρονα κράματα μεταλλοκεραμικής, για τη δημιουργία οξειδίων σύνδεσης, είναι:

- **In: δημιουργεί ένα ανοικτό γκρίζο οξείδιο**
- **Sn: δημιουργεί ανοικτό γκρίζο οξείδιο, συνδυάζεται καλά με το ίνδιο**
- **Fe: μπορεί να προστεθεί το πολύ σε ποσοστό 0,5% κ.β., επειδή οξειδώνεται έντονα και εμφανίζει μια απόχρωση μεταξύ καφέ και κόκκινου.**
- **Cr: δημιουργεί καλά ποιοτικώς οξείδια σύνδεσης, υπάρχει όμως ο κίνδυνος του κιτρινοπράσινου χρωματισμού της πορσελάνης.**
- **Mn: δημιουργεί ικανοποιητικά οξείδια σύνδεσης, στην περίπτωση όμως αυτή το κράμα δεν πρέπει να λειώνει σε χοάνες από γραφίτη.**
- **Be: θεωρείται το κατ' εξοχήν οξείδιο σύνδεσης των κραμάτων μη ευγενών μετάλλων. Αυξάνει τη σκληρότητα του κράματος, θεωρείται όμως καρκινογόνο, εφόσον εισπνέεται κατά την επεξεργασία των κραμάτων.**

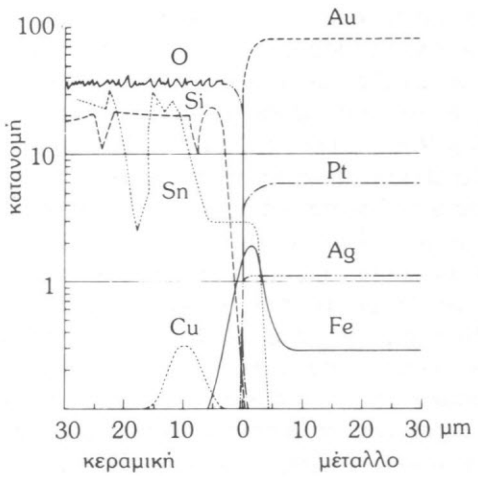
Τυπικές προσθήκες για τη δημιουργία οξειδίων στο opaque είναι: ZnO, SnO_2, Ce_2O_3, ZrO, TiO_2 και σαν συστατικά που ευνοούν τη ροή του κράματος, οξείδια καλίου και βόρακα. Μόλις ένα άτομο από αυτά τα μέταλλα φτάσει στην επιφάνεια του κράματος, αντιδρά με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και δημιουργεί το οξείδιο σύνδεσης, π.χ. In_2O_3, InO_2, Fe_2O_3, SnO_2 (Εικ. 18.8).

Τα οξείδια που σχηματίζονται έχουν διαφορετική ηλεκτρονική δομή, απ' ότι τα άτομα των μετάλλων στο δικτυωτό του κράματος και παραμένουν «αιχμάλωτα» στην επιφάνεια, μη μπορώντας να επιστρέψουν στο δικτυωτό του μετάλλου. Μ' αυτό τον τρόπο, η περιοχή κοντά στην επιφάνεια γίνεται φτωχότερη σε οξειδωτικά στοιχεία και νέα άτομα, από το βάθος, οδεύουν προς την επιφάνεια, μέχρις ότου δημιουργηθεί ισορροπία. Έχει αποδειχτεί π.χ. ότι στο δικτυωτό του Degudent U, ενώ η συγκέντρωση Fe στο κέντρο είναι 0,2 - 0,3%, στη μεσόφαση μετάλλου-κεραμικής μάζας ανέρχεται σε 1,2% (Εικ. 18.9.).

Η ικανότητα της κεραμικής ρευστής φάσης να προσλαμβάνει μεταλλικά ιόντα, αποτελεί τη βάση για το χημικό δεσμό στη μεταλλοκεραμική. Προϋπόθεση βέβαια είναι, το κράμα να διαθέτει τουλάχιστον ένα συστα-



Εικ. 18.8. Δημιουργία οξειδίων σύνδεσης, μέσω διάχυσης, στην επιφάνεια του μετάλλου.



Εικ. 18.9. Κατανομή των στοιχείων στη διεπιφάνεια μετάλλου - κεραμικής μάζας. Η συγκέντρωση του Fe αυξάνει στην περιοχή αυτή, μετά την πυράκτωση για οξείδωση, από 0,2% σε 1,2%. (Από Lautenschlager).

τικό διαλυτό στη ρευστή φάση της κεραμικής μάζας, το οποίο όμως να μην χάνει και την επαφή του με τη βασική δομή του μετάλλου.

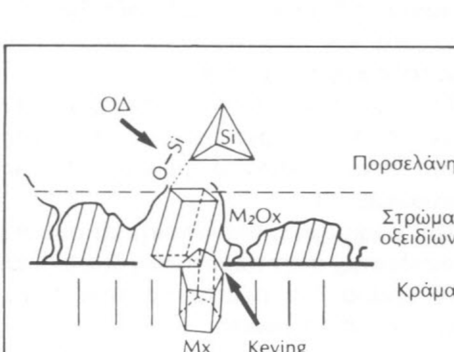
Σήμερα, όμως, μετά από λεπτομερέστερη ανάλυση της κινητικής των ιοντικών φάσεων με προηγμένες μεθόδους μικροανάλυσης, αμφισβητείται η ύπαρξη φαινομένων ιοντικής διάχυσης, γύρω από τη μεσόφαση μετάλλου-κεραμικής μάζας και υποστηρίζεται ο προσανατολισμός ιχνοστοιχείων και η δημιουργία ενός μη συνεχούς στρώματος οξειδίων, το οποίο από τη μια μεριά συνδέεται ομοιοπολικά με την κεραμική φάση και από την άλλη συνδέεται, μέσω ιδιαίτερων δευτερογενών δράσεων, με το υποκείμενο κράμα.

Ο μηχανισμός συγκράτησης του στρώματος των οξειδίων με το μεταλλικό υπόστρωμα, βασίζεται στο φαινόμενο της επιταξίας, (Keying effect) που οφείλεται στη διαπλοκή των στοιχειωδών κρυσταλλικών πλεγμάτων του μεταλλικού οξειδίου με τις υποκείμενες, μη οξειδωμένες φάσεις, του μεταλλικού υποστρώματος (Εικ. 18.10.).

Ανάλογος είναι και ο μηχανισμός που εξασφαλίζει τη συνοχή του στρώματος των οξειδίων, μεταξύ των διαφορετικών οξειδωμένων ιχνοστοιχείων. Η παρουσία, όμως, των ατόμων O_2 μεταξύ των οξειδωμένων ιχνοστοιχείων, μειώνει τις μεταξύ τους διακρυσταλλικές δράσεις, έτσι ώστε η συνοχή του οξειδωμένου στρώματος να είναι μικρή.

Πρωτεύοντα ρόλο για την αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού – είτε αυτός βασίζεται στην ιοντική διάχυση, είτε στο φαινόμενο της επιταξίας – παίζουν οι εξής παράγοντες:

- **Ο βαθμός οξείδωσης των αναπτυσσόμενων στη μεσόφαση οξειδίων**
- **Το μέσο πάχος των οξειδίων**
- **Ο τύπος των υποκείμενων μη οξειδωμένων φάσεων**



Εικ. 18.10. Σχεδιαγραμματική παράσταση του μηχανισμού συγκόλλησης της πορσελάνης σε κράμα, με συνδυασμό ομοιοπολικής ένωσης, ΟΔ - (-Si-O-), με το ασυνεχές στρώμα των οξειδίων (M_2Ox) και μηχανικής συγκράτησης (keying effect) του στρώματος των οξειδίων με τις υποκείμενες φάσεις του κράματος.

Για τα κράματα μεγάλης περιεκτικότητας σε χρυσό, η παρουσία, σε μικρές συγκεντρώσεις, των ιχνοστοιχείων Fe, In, Cu και Sn, εξασφαλίζει τη δημιουργία οξειδίων με κατάλληλο βαθμό οξείδωσης, ώστε να μπορούν να δεσμεύσουν άτομα O_2 της πορσελάνης.

Παράλληλα, η παρουσία Au, Pd, Pt και Ag σε μεγάλη συγκέντρωση δημιουργεί ελεγχόμενο στρώμα οξειδίων, με αρκετή αντοχή στις θερμικές κατεργασίες, λόγω της σχετικής αδράνειας αυτών των στοιχείων στην προσβολή από οξυγόνο. Τα οξείδια που αναπτύσσονται σ' αυτό τον τύπο κράματος είναι: PdO, Fe_2O_3, FeO, InO, In_2O_3.

Στα κράματα Pd Ag και Ag Pd, τα αντιπροσωπευτικά οξείδια που ανιχνεύτηκαν ήταν: GaO, Ga_2O_3, (όταν στα κράματα αυτά υπάρχει Ga), InO, In_2O_3, SnO, CuO, και PdO. Το Ga και ο Cu παίζουν κύριο ρόλο στα μεταλλοκεραμικά συστήματα των παραπάνω κραμάτων. Το Ga παίζει το ρόλο που παίζει το In στα κράματα μεγάλης περιεκτικότητας σε Au.

Από τους διάφορους τύπους κραμάτων με μεγάλη περιεκτικότητα σε Pd, πλεονεκτούν εκείνα που έχουν μικρή περιεκτικότητα σε μη πολύτιμα μέταλλα, επειδή δημιουργούν ελεγχόμενο στρώμα οξειδίων. Γενικά, η συνολική παραγωγή οξειδίων σύνδεσης, είναι ευθέως ανάλογη της ποσότητας των μη ευγενών μετάλλων, που περιέχονται στα κράματα PdAu.

Η επαναχύτευση κραμάτων PdAu και PdAg, επηρεάζει άμεσα την αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού, λόγω της αύξησης του πάχους και της ποσότητας των οξειδίων σύνδεσης, ακόμη και στην περίπτωση που προστίθεται 50% νέο κράμα.

Στα κράματα NiCr, το χρώμιο δημιουργεί οξείδια που δεν ευνοούν το μεταλλοκεραμικό δεσμό και είναι υπεύθυνο για τη μη ικανοποιητική σύνδεση των κραμάτων, που περιέχουν χρώμιο, με την πορσελάνη. Το Cr_2O_3 δεν είναι δυνατόν να δεσμεύσει επιπλέον άτομα O_2 και δημιουργεί κενά ατόμων στη μεταλλοκεραμική μεσόφαση. Για να αποκλειστεί η παρουσία του Cr_2O_3 στη μεσόφαση, προστίθενται στο κράμα στοιχεία με μεγάλη χημική συγγένεια στο οξυγόνο, όπως Hf, Yt, Ti, Be.

Τα κύρια οξείδια που ανιχνεύονται στα κράματα NiCr είναι: Cr_2O_3, NiO, MoO_2. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις ανιχνεύεται SiO_2. Η παρουσία όλων αυτών των οξειδίων, αυξάνει τις προϋποθέσεις σύνδεσης της πορσελάνης στη μεσόφαση πορσελάνης-μετάλλου και ενισχύει το μεταλλοκεραμικό δεσμό.

Η οξείδωση των κραμάτων μη ευγενών μετάλλων χρειάζεται μεγάλη προσοχή και πρέπει να γίνεται με αυστηρή τήρηση των οδηγιών του κατασκευαστή, γιατί έστω και μικρή αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης οδηγεί σε πλήρη επικράτηση των Cr_2O_3, που δεν επιτρέπουν, όπως παραπάνω αναφέρθηκε, το δεσμό με την πορσελάνη.

Η παράμετρος του πάχους της ζώνης των οξειδίων, σαν κριτήριο για την αξιολόγηση του μεταλλοκεραμικού δεσμού, ενώ έχει ερευνηθεί συστηματικά, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μέτρο σύγκρισης μεταξύ διαφόρων μη πολύτιμων κραμάτων. Αρκετά μη πολύτιμα κράματα με μεγάλο πάχος οξειδίων, παρουσιάζουν ισχυρότερο δεσμό, απ' ότι άλλα με μικρότερο πάχος.

Αντίθετα, η αύξηση του πάχους της ζώνης των οξειδίων στο ίδιο κράμα, οδηγεί σε μείωση της αντοχής του μεταλλοκεραμικού δεσμού, λόγω μειωμένων διακρυσταλλικών δράσεων, από τις παραμορφώσεις που προκαλεί το O_2 στο κρυσταλλικό πλέγμα των οξειδίων. Τέλος, εάν το πάχος της ζώνης των οξειδίων είναι μικρό, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία πολύ λίγων

μορίων συγκράτησης και κατά συνέπεια μειωμένη αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού.

18.9. Στεφάνη Jacket

Το είδος αυτό της στεφάνης, είτε πρόκειται για πορσελάνη, είτε για συνθετική ρητίνη, περιβάλλει ολόκληρο το οδοντικό κολόβωμα με το αντίστοιχο υλικό, χωρίς τη μεσολάβηση μεταλλικού υποστρώματος.
Η στεφάνη Jacket από πορσελάνη, προσφέρει ικανοποιητικό αισθητικό αποτέλεσμα, μια και δε χρειάζεται μεταλλικό σκελετό, αρκεί να εξασφαλίζεται ένα περιφερειακό βάθρο στο οδοντικό κολόβωμα, εύρους 1 -1,5mm.
Η αρχική στεφάνη Jacket από πορσελάνη, ψηνόταν πάνω σε φύλλο από πλατίνα, το οποίο επιστρωνόταν πάνω στο γύψινο οδοντικό κολόβωμα. Μετά το ψήσιμο της πορσελάνης αφαιρούνταν το φύλλο της πλατίνας, αφήνοντας – ανάλογα με την τελειότητα της επίστρωσης – έναν όχι ευκαταφρόνητο, πολλές φορές, σχισμοειδή χώρο μεταξύ στεφάνης και οδοντικού κολοβώματος.
Σήμερα, η κλασσική στεφάνη Jacket από πορσελάνη, έχει αντικατασταθεί από τα σύγχρονα συστήματα ολικής κεραμικής, χωρίς μεταλλικό υπόστρωμα. Η τεχνική αυτών των συστημάτων ποικίλλει, ανάλογα με τον τρόπο που διαμορφώνεται το τεχνητό δόντι. Τα σημαντικότερα συστήματα ολικής κεραμικής είναι:

- **Το σύστημα κατασκευής ανθεκτικού πυρήνα (In-Ceram).**
- **Το σύστημα πρεσσαρίσματος της ήδη κεραμοποιημένης πορσελάνης (Empress).**
- **Το σύστημα της χύτευσης ειδικού γυαλιού, το οποίο στη συνέχεια κεραμοποιείται (Dicor).**

18.9.1. Συστήματα με ανθεκτικό πυρήνα

Κοινό σημείο όλων αυτών των συστημάτων, είναι η δημιουργία ενός ανθεκτικού πυρήνα (καλύπτρας) και στη συνέχεια το χτίσιμο και η διαμόρφωση της τελικής στεφάνης με κλασσικές οδοντιατρικές πορσελάνες.
Στο σύστημα Cerestore, η κεραμική μάζα προσφέρεται με τη μορφή παστίλιας, η οποία πρεσσάρεται πάνω σε ανθεκτικό γύψινο κολόβωμα, για τη δημιουργία του ανθεκτικού πυρήνα, ο οποίος στη συνέχεια κεραμοποιείται και πάνω σ' αυτόν χτίζονται οι υπόλοιπες κεραμικές μάζες. Το σύστημα Cerestore έχει από καιρό εγκαταλειφθεί, επειδή η κεραμική καλύπτρα ήταν πολύ ευαίσθητη, πριν από την κεραμοποίηση και έσπαγε πολύ εύκολα.
Άλλος τρόπος κατασκευής του σκληρού πυρήνα, είναι η επίστρωση και στη συνέχεια το ψήσιμο της κεραμικής μάζας του πυρήνα πάνω σε πυρίμαχο κολόβωμα. Μετά το ψήσιμο της καλύπτρας, καθαρίζεται το πυρίμαχο κολόβωμα με αμμοβολή, εφαρμόζεται η καλύπτρα στο γύψινο κολόβωμα του εκμαγείου εργασίας και συμπληρώνεται στη συνέχεια η διαμόρφωση του δοντιού, με τις συνηθισμένες κεραμικές μάζες, που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των στεφανών Jacket. Αντιπροσωπευτικό είδος τέτοιας κατασκευής είναι η τεχνική της Hi-Ceram (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen).
Άλλη κατάλληλη κεραμική μάζα, για την κατασκευή ολικών κεραμικών στεφανών, είναι η Optec (Jeneric, Wellingford). Πρόκειται για κεραμική αστρίου, με μεγάλη περιεκτικότητα σε λευκίτη. Η Optec ψήνεται σε πυρίμαχο κολόβωμα, στους 1035°C και δε διαθέτει, σε αντίθεση με την Hi-Ceram, ειδική μάζα για τον πυρήνα.
Ένα άλλο σύστημα σκληρού πυρήνα με

μεγάλη αντοχή, είναι το σύστημα «In-Ceram» (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen). Η κατασκευή της καλύπτρας σ' αυτό το σύστημα, γίνεται πάνω σε γύψινα κολοβώματα, τα οποία συρρικνώνονται κατά το ψήσιμο της κεραμικής μάζας, λόγω της διάσπασης της γύψου. Ο κεραμικός, όμως, σκελετός δεν παθαίνει καμιά συρρίκνωση, λόγω του μεγέθους των κόκκων του και μπορεί στη συνέχεια να συμπληρωθεί, πάνω στο εκμαγείο εργασίας, με κεραμικές μάζες Vitadur-N.

Η κεραμική μάζα της In-Ceram αποτελείται από πολύ λεπτή σκόνη Al_2O_3, η οποία αναμιγνύεται με ένα ειδικό υγρό και στη συνέχεια τοποθετείται, με πινέλο, στο γύψινο κολόβωμα. Το ψήσιμο πάνω στο γύψινο κολόβωμα γίνεται στους 1120°C, διαρκεί 2 ώρες και γίνεται σε ειδικό φούρνο (Vita Inceramat).

Στη θερμοκρασία ψησίματος της «In-Ceram» οι κόκκοι δε λειώνουν, παρά μόνον συγκολλώνται μεταξύ τους με σύντηξη στα σημεία επαφής. Σ' αυτό ακριβώς το είδος ψησίματος οφείλεται το γεγονός, ότι δεν εμφανίζεται συρρίκνωση της πορσελάνης. Ο πορώδης σκελετός Al_2O_3 που προκύπτει, υποβάλλεται στη συνέχεια σε μια θερμική κατεργασία, ώστε να γεμίσουν οι πόροι με ένα χρωματιστό γυαλί χαμηλού ιξώδους. Η θερμική αυτή διαδικασία γίνεται σε ειδικό φούρνο για 4 ώρες, στους 1100°C. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός σκελετού Al_2O_3, μεγάλης αντοχής, πάνω στον οποίο ψήνονται στη συνέχεια οι συνήθεις κεραμικές μάζες Vitadur N.

18.9.2. Υαλοκεραμική

Οι στεφάνες από υαλοκεραμική, κατασκευάζονται με τη χύτευση ειδικού γυαλιού, το οποίο στη συνέχεια κεραμοποιείται – αφού τοποθετηθεί σε ειδικό πυρόχωμα – για 6 ώρες στους 1075°C. Με την κεραμοποίηση το άμορφο γυαλί αποκτά κρυστάλλους, χάνει τη διαφάνειά του και αυξάνει την αντοχή του.

Προκειμένου για κατασκευές από υαλοκεραμική, υπάρχουν δύο τρόποι για την απόδοση του σχήματος και του χρώματος της κατασκευής. Ο ένας συνίσταται στην πλήρη διαμόρφωση με κερί της στεφάνης ή του ενθέτου που πρόκειται να κατασκευαστεί, και τη μετατροπή, με χύτευση, του κέρινου πρότυπου σε υαλοκεραμικό. Προκειμένου να αποδοθεί ο χρωματισμός του φυσικού δοντιού, επιστρώνεται το ημιδιαφανές υαλοκεραμικό υλικό με ειδικές χρωματισμένες κεραμικές μάζες. Η απόδοση του χρωματισμού γίνεται με επανειλημμένες επιστρώσεις και το συνολικό πάχος της επίστρωσης δεν ξεπερνάει τα 40μm.

Στα συστήματα υαλοκεραμικής ανήκουν:

- Η Dicor (Dentsply International and Corning Glass Works)
- Η Cerapearl των Hobo και Iwata (Apatit-Keramik), με ιδιαίτερη επιτυχία στην κατασκευή κεραμικών όψεων, επειδή οι κρύσταλλοι του υδροξυαπατίτη, από τους οποίους αποτελείται αυτό το σύστημα, ενυπάρχουν και στην αδαμαντίνη του φυσικού δοντιού, με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγαλύτερη ομοιότητα με τα φυσικά δόντια.
- Η υαλοκεραμική των Abert, Carl, Lange, και Vogel. Πρόκειται για υαλοκεραμική του συστήματος SiO_2 . Al_2O_3 . MgO . Na_2O . K_2O . F(Cl . CaO . P_2O_5). Το σύστημα αυτό εμφανίζει μια αντοχή στη θραύση, με λυγισμό, της τάξης των 115 MPa. Η τιμή αυτή επιτυγχάνεται με κεραμοποίηση του γυαλιού για 1 ώρα στους 680°C και στη συνέχεια για 3 ώρες στους 960°C. Το αποτέλεσμα είναι μια περιεκτικότητα σε κρυστάλλους της τάξης του 50-70% κατ' όγκο.

Το 1987 οι Geller και Kwiatowski παρουσία-

σαν ένα συνδυασμό Dicor και Vitadur-N, γνωστό με το όνομα «Willi's-Glass», σύμφωνα με τον οποίο, ο πυρήνας της στεφάνης κατασκευάζεται από Dicor – πάχους 0,3-0,4mm, το οποίο ενισχύεται στις όμορες επιφάνειες και καταλήγει στον αυχένα στο 1mm, – και στη συνέχεια, η στεφάνη συμπληρώνεται με κεραμικές μάζες Vitadur N. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, τη φυσικότερη διάθλαση του φωτός και την καλύτερη αισθητική απόδοση.

18.9.3. Σύστημα IPS-Empress

Στη δεκαετία του 80, η τεχνική των ολοκεραμικών κατασκευών εμφάνισε μεγάλη εξέλιξη με τα συστήματα της Dicor και της Cerestore, ενώ άρχισε και το ψήσιμο όψεων και ενθέτων από κεραμικά υλικά, πάνω σε πυρίμαχα κολοβώματα.

Το ασθενές σημείο των κεραμικών μαζών είναι η ψαθυρότητά τους, η οποία δεν επιτρέπει την παραμικρή ελαστική παραμόρφωση του υλικού, με αποτέλεσμα την ακαριαία διάδοση των μικρορωγμών και το σπάσιμό τους.

Η σύγχρονη έρευνα σ' αυτό τον τομέα, ασχολείται με την ενίσχυση των κεραμικών μαζών με ίνες, βρίσκεται όμως ακόμη σε πειραματικό στάδιο.

Η χρησιμοποίηση υαλοκεραμικών μαζών με ελεγχόμενη κρυσταλλοποίηση και η δημιουργία διφασικών υλικών με μικροσκοπικούς κρυστάλλους, μέσα στην άμορφη μήτρα του γυαλιού, εμποδίζει την εύκολη διακίνηση των μικρορωγμών και αυξάνει την αντοχή.

Η κεραμική μάζα του συστήματος IPS-Empress αποτελείται από κρυσταλλοποιημένο γυαλί, στο οποίο η κρυσταλλική φάση έχει υψηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής, απ' ότι η υαλώδης φάση που περιβάλλει τους κρυστάλλους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, κατά την ψύξη, η υαλώδης φάση που περιβάλλει τους κρυστάλλους να βρίσκεται υπό θλιπτική τάση.

Η θλιπτική τάση και μαζί μ' αυτή η αντοχή, είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά των συντελεστών θερμικής διαστολής γυαλιού και κρυσταλλικής φάσης.

Ενώ η ανεξέλεγκτη κρυσταλλοποίηση αποτελεί ένα από τα μειονεκτήματα των γυαλιών, η ελεγχόμενη αντίθετα κρυσταλλοποίηση συντελεί στην αύξηση της αντοχής των γυαλιών και σ' αυτή βασίζεται η δημιουργία των νέων υλικών της «υαλοκεραμικής» και της «κεραμικής των Vitro».

Στην περίπτωση της τυχαίας κρυσταλλοποίησης, δημιουργούνται μέσα στην υαλώδη μήτρα, τελείως ανεξέλεγκτα και σποραδικά πυρήνες κρυστάλλωσης που ξεπερνάνε το κρίσιμο μέγεθος και εξελίσσονται ανεξέλεγκτα.

Η ελεγχόμενη αντίθετα κρυσταλλοποίηση, διαφέρει από την ανεξέλεγκτη ως προς:

- Τον υψηλό ρυθμό αύξησης των πυρήνων κρυστάλλωσης, ομοιόμορφα κατανεμημένων σ' όλη τη μάζα του γυαλιού.
- Το ομοιόμορφο μέγεθος των κρυστάλλων.
- Το μικρό μέγεθος των κρυστάλλων, που είναι της τάξης μερικών μικρών του μέτρου.

Το μεγάλο πλεονέκτημα, ως προς την αντοχή, του συστήματος Empress είναι η κρυσταλλοποίηση της μάζας κατά την παραγωγή, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ο πλήρης έλεγχός της.

Σε σχετικά πειράματα, ως προς την αντοχή στη θραύση ολοκεραμικών στεφανών, κατά τα οποία ελέγχθηκαν στεφάνες κεντρικών της άνω, κατασκευασμένες α) με την τεχνική Jacket, β) με Dicor, γ) με Empress, η σειρά αντοχής, ξεκινώντας από τις λιγό-

τερο ανθεκτικές στεφάνες, ήταν: Jacket - Dicor - Empress.

Η διαφορά του συστήματος Empress από το σύστημα της Dicor, βρίσκεται, εκτός από την τεχνική της κατασκευής – χύτευση για τη Dicor, πρεσσάρισμα για την Empress – στο γεγονός ότι: Η πρώτη ύλη του συστήματος Empress, διαθέτει ήδη ένα βασικό χρωματισμό και είναι ήδη κεραμοποιημένη, πράγμα που εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή αντοχή, μια και η κεραμοποίηση γίνεται κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες.

Οι κατασκευές στο σύστημα IPS-Empress διαμορφώνονται με κερί, όπως και στις μεταλλικές κατασκευές, τοποθετούνται στη συνέχεια σε ειδικά έγκλειστρα με ειδικό πυρόχωμα και προθερμαίνονται, για αποκήρωση, στους 800°C. Μετά την αποκήρωση - προθέρμανση, η πρώτη ύλη με το επιλεγμένο χρώμα, τοποθετείται σε μια υποδοχή, προθερμαίνεται στον ειδικό φούρνο στους 1050°C και στη συνέχεια πρεσσάρεται μέσα στο καλούπι, με πίεση 5 bar. Στη συνέχεια, χρωματίζεται η επιφάνεια του δοντιού με κεραμικές χρωστικές, ή αφαιρείται από την έτοιμη στεφάνη υλικό, προκειμένου στη συνέχεια να χτιστεί η πορσελάνη με ειδικές κεραμικές μάζες.

18.10. Συστήματα CAD - CAM

Πρόκειται για συστήματα, με τα οποία κατασκευάζεται κατευθείαν, από ένα βιομηχανικά προκατασκευασμένο κομμάτι πορσελάνης (μπορεί να είναι και μέταλλο ή ρητίνη), η προσθετική εργασία, χωρίς τη μεσολάβηση του αποτυπώματος, του εκμαγείου και του κέρινου πρότυπου.

Τα συστήματα αυτά λειτουργούν συνήθως σε τρία στάδια:

- Στο πρώτο στάδιο συλλέγονται οι πληροφορίες, από το παρασκευασμένο δόντι, από μια φωτογραφική μηχανή και έναν ανιχνευτή.
- Στο δεύτερο στάδιο σχεδιάζεται η κατασκευή.
- Στο τρίτο στάδιο φρεζάρεται η κατασκευή.

Τα πλέον γνωστά συστήματα για την κατασκευή κεραμικών αποκαταστάσεων, μ' αυτό το σύστημα, είναι:

- Το σύστημα Cerec (Siemens, Bensheim)
- Το σύστημα Duret (Sopha, Lyon)
- Το σύστημα Celay (Mikrona, Spreitenbach)
- Το σύστημα Denti Cad (Bego, Bremen und Waltham, Mass.)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abendroth U.: Das Herstellen von Kronen aus giessbarer Dicor-Glasskeramik. Dental Labor 33: 1281-1286, **1985.**

Ανδριτσάκης Δ.: Ολοκεραμικές αισθητικές αποκαταστάσεις, Εκδ. Αδάμ, Αθήνα **1994.**

Barreiro M.M.: Phase indentification in dental porcelains for ceramometallic restorations. Dent. Mater. 5: 51-57, **1989.**

Beham G.: IPS-Empress: Eine neue Keramik-Technologie Ivoclar-Vivadent Report Nr. 6, September **1990.**

Breustedt A. und Lenz E.: Stomatologische Werkstoffkunde, Johan Ambrosium Barth. Leipzig, **1978.**

Brodbelt R.M.W., O' Brien wj and Fau. Pl: Translucency of dental porcelain J.Den.Res. 59: 70, **1980.**

Carpenter M., Goodkind R.: Effect of varying surface texture on bond strength of one semipre-

cious and one nonprecious ceramoalloy. J. Prosth. Dent 42: 1, **1979.**

Claus H.: Structural analysis of Ceramometallic systems: The mechanism of the ceramometallic bond. Quint. of Dent. Techn. 9:10, **1985.**

Council on Dental Materials and Devices: How to avoid problems with porcelain-fused-to-metal restorations JADA 95: 818, **1977.**

Γονίδης Δ., Ηλιάδης Γ.: Ηλεκτρονική μικροανάλυση της μεσόφασης πορσελάνης-μετάλλου, σε πολύτιμα-υψηλής περιεκτικότητας σε παλλάδιο και μη πολύτιμα οδοντιατρικά κράματα. Οδοντ. Πρόοδ., 40: 249, **1986.**

Danckert Ludwig.: Handbuch des Europäischen Porzellans, München **1978.**

Dent R.J., Preton JP, Moffa JP and Capsefo G.: Effect of oxidation on ceramometal bond Strength. J.Prost. Dent. 47: 59, **1982.**

Dorsch P.: Eine kritische Betrachtung der Normvorlagen für metallkeramische Restaurationen: Dental Labor 8, **1989.**

Δρέττα Α., Καφούσιας Ν., Ανωγιάτη Α.: Νεώτερες απόψεις για το μεταλλοκεραμικό δεσμό. Σύγχ. Οδοντ., 10: 219, **1990.**

Eichner K.: Η μεταλλοκεραμική στην οδοντική προσθετική. Απόδοση στα ελληνικά Νίκος Καφούσιας. Εκδ. Data Medica, Αθήνα **1986.**

Fairhurst CW, Auusarise KJ, Hashinger DT, Ringle RD and Twiggs W.: Thermal expansion of dental alloys and porcelains. J. Biomed. Mat.Res. 14: 435, **1980.**

Gerstorfer G.G., Kanjantra P., Weber H.: Zum Einfluss der Prüfmethode auf die Biegefestigkeit von IPS-Empres und In-Ceram Jahrestagung der DGZPW in Köln. **1992.**

Gray M.S.: The porcelain Jacket crown. N. Zealand J: 59: 283, **1963.**

Grossmann D.G., Adair P.J.: The castable ceramic crown Int. J. Pediodont. Rest. Dent. 2: 33-45, **1984.**

Henning G.: Die Metall-Keramik Bindung. Dental Labor XXIV: 8, **1976.**

Johnston MM and O'Brien W.J.: Color analysis of dental modifying porcelains J. Den. Res. Spec. 155A, 60: 441, **1981.**

Κεπεγιάννη Ο., Μπαλτζάκη Γ., Φουρμούζης Ι.: Μεταλλοκεραμική στεφάνη με προστομιακό αυχενικό όριο από πορσελάνη Συγχ. Οδοντ. 7: 213-221, **1987.**

Lautenschlager E.P., Greener E.H., Elkington W.E.: Microprobe analyses of gold porcelain bonding. J. Dent. Res. 48: 1206, **1989.**

Lavine M.H., Custer R.: Variables affecting the strength of bond between porcelain and gold. J. Dent. Res. 45: 163, **1966.**

Lubovich R.P. and Goodkind R.J.: Bond Strength studies of precious semiprecious and non-precious ceramic-metal alloys with two porcelains. J. Prosth. Dent. 37: 288, **1977.**

Ludwig K.: Untersuchungen zur Bruchfestigkeit von Vollkeramikkronen. Dent. Lab. 39: 647-651, **1991.**

Lüthy H., Dong JK., Wohlwend A., Schärer P.: Heat-Pressed Ceramics: Influence of Pressing and Heat Treatment on Strength. IADR/CED Meeting, 6-8 Dez. **1991.**

Mc Lean JW: The alumina reinforced Jacket Crown J.Am. Dent. Assoc. 75: 621, **1967.**

Mc Lean JW: The Science and Art of Dental Ceramics, Monographs I , II, III, IV. Louisiana State University, USA, **1976.**

Mc Lean JW: The Science and Art of Dental Ceramics, Vol I. Quintessence Co, **1979.**

Mc Lean JW: The Science and Art of Dental Ceramics, Vol II. Quintessence Co Inc. Chicago, Berlin, Rio de Janeiro, Tokyo, **1980.**

Mayer JM, Payan J and Nally JM: Evaluation of alternative alloys of precious ceramic alloys. J. Oral Rehabil. 6: 291, **1979.**

Meyer JM, O'Brien E. and Vu R.: Sinfering of dental porcelain enamels J.Den. Res. 55: 696, **1976.**

Μπαλτζάκη Γ., Καφούσιας Ν.: Η χρήση της πορσελάνης χωρίς μεταλλικό υπόστρωμα στην

κατασκευή όψεων-ενθέτων-επενθέτων. Συγχ. Οδοντ. 12: 287-292, **1992.**

Νικέλης Ι., Μπαλτζάκη Γ., Καφούσιας Ν.: Η αντοχή του μεταλλοκεραμικού δεσμού. Συγχ. Οδοντ. 6: 231-239, **1986.**

O'Brien W., Ryge G.: Relation between Molecular Force Calculations and Observed Strength of Enammel - Metal Interfaces. J. Amer. Ceram. Soc. 47: 5, **1964.**

O'Brien WJ, Graig RG: Recent developments in ceramics and ceramic-metal systems for dentistry. Ceramic Eng. and Sei. Proc. Columbus Ohio, American Ceramic Society, **1984.**

Paquer GH.: A comparison of surface roughness, hardness and porosity of air-fired and vacuum-fired porcelain. Northwestern Univ. Bull 66: 14, **1966.**

Preston J.D., Bergen S.F.: Color science and dental art. St. Louis, The Cv Mosby Co, **1980.**

Shell J.S., Nielsen J.P.: Study of the bond between gold alloys and porcelain. J.Dent. Res. 41: 1424, **1962.**

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδόσεις Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Vermilyea SG., Muget EF and Vilia J.M.: Observations on gold-palladium-silver and gold-palladium alloys. J. Prosthet. Dent. 44: 294, **1980.**

Vickery R.C., Badinelli L.A.: Nature of attachement forces in porcelain-gold systems. J. Dent. Res. 47: 683, **1968.**

Vogel W.: Struktur und Kristallisation der Gläser. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1971.**

Wagner E.: Die theoretischen Grundlagen der Vita-VMK/Degudent - Technik. Zahnärztl. Welt 66: 343, **1965.**

Wohlwend A., Strub J.R., Schärer P.: Metal Ceramic and All Porcelain Restorations: Current Considerations. Int. J. Prosthodont 2: 13-26, **1990.**

Yamada HN.: Dental Porcelain, the state of the art. Los Angeles University of Southern California, **1977.**

19. Συνθετικές ρητίνες

Οι πλαστικές ύλες είναι ανόργανα ή οργανικά συνθετικά προϊόντα, που παράγονται σε θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από εκείνη, στην οποία εξατμίζεται το νερό.
Σε υψηλότερες θερμοκρασίες όλα τα υλικά μπορούν να θεωρηθούν πλαστικά, από το γυαλί μέχρι και τα μέταλλα.
Οι πλαστικές ύλες είναι γνωστές από παλιά, αλλά τα τελευταία 50 χρόνια είχαν μεγάλη ανάπτυξη. Σήμερα, έχουν αντικαταστήσει σε πολλές εφαρμογές διάφορα υλικά, όπως το γυαλί, το ξύλο, τα μέταλλα, το δέρμα και το λάστιχο.
Χρησιμοποιούνται πολύ ως μονωτικά υλικά και για την κατασκευή τεχνητών ινών.
Χωρίζονται στα παράγωγα της κυτταρίνης, στα παράγωγα των ζωικών πρωτεϊνών και στις συνθετικές ρητίνες.
Τα κυτταρινικά παράγωγα χρησιμοποιήθηκαν στην οδοντιατρική το 1872, για την κατασκευή βασικών πλακών των οδοντοστοιχιών. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν σελουλοΐτης, ο οποίος παρασκευάστηκε από την επίδραση καμφοράς σε πυροξυλίνη. Η κακή γεύση και η πορώδης επιφάνεια του υλικού, μαζί με τη χρωματική του αστάθεια και τη μειωμένη αντοχή του στη θραύση, δεν επέτρεψαν την επί μεγάλο χρονικό διάστημα χρησιμοποίησή του στην οδοντιατρική. Όλες οι προσπάθειες που έγιναν στη συνέχεια, με τη χρησιμοποίηση και άλλων παρόμοιων υλικών, απέτυχαν, γιατί τα νέα υλικά δεν είχαν τις κατάλληλες φυσικές ιδιότητες.
Τα παράγωγα των ζωικών πρωτεϊνών δε χρησιμοποιήθηκαν ποτέ στην οδοντιατρική.
Το 1935 χρησιμοποιήθηκε η πρώτη οδοντιατρική συνθετική ρητίνη, η οποία ήταν παράγωγο του ακρυλικού οξέος. Το 1937 ο Kuslel χρησιμοποίησε το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο, για την κατασκευή οδοντοστοιχιών και ακίνητων προσθετικών εργασιών.
Οι συνθετικές ρητίνες είναι άμορφες οργανικές ουσίες, οι οποίες έχουν χαρακτηριστική γυαλάδα και διαφάνεια, στερεή ή ημιστερεή μορφή και είναι πολυμερή, προερχόμενα από σταδιακό πολυμερισμό ή πολυμερισμό συμπύκνωσης και αλυσιδωτό πολυμερισμό (αθροιστικού τύπου).
Αντίθετα, οι φυσικές ρητίνες είναι κυρίως φυτικά προϊόντα και διαφέρουν από τις συνθετικές στη χημική σύνθεση, ενώ έχουν αρκετές ομοιότητες στις φυσικές τους ιδιότητες.
Ο όρος ρητίνη χαρακτηρίζει μάλλον τη φυσική κατάσταση, παρά τη χημική, που είναι ανάλογη για ορισμένες μόνο ιδιότητες των ρητινών.
Οι συνθετικές ρητίνες υπάγονται στα πλαστικά υλικά και έχουν την ιδιότητα να αλλάζουν σχήμα κάτω από την επίδραση πίεσης και θερμότητας. Το σχήμα αυτό δεν αλλάζει στις συνθήκες του περιβάλλοντος (μη πλαστικό υλικό). Υπάρχουν, όμως, αρκετά είδη συνθετικών ρητινών, τα οποία έχουν

την ιδιότητα να μεταπίπτουν από τη μη ελαστική στην πλαστική κατάσταση, υπό την επίδραση θερμοκρασίας και πίεσης.
Η πλαστικότητα των συνθετικών ρητινών εμφανίζεται σε ένα μεταβατικό στάδιο της κατεργασίας τους, ενώ στην τελική τους μορφή είναι δύσκαμπτες και εύθραυστες.

19.1. Ταξινόμηση

Η ετερογένεια και η σύνθετη φύση των συνθετικών ρητινών δεν επιτρέπουν μια αυστηρή ταξινόμησή τους. Έτσι, άλλοι τις ταξινομούν βασιζόμενοι στη θερμική τους συμπεριφορά (θερμοπλαστικές, θερμοσκληρυνόμενες) και άλλοι βασιζόμενοι στις δομικές τους μονάδες (πολυ-μεθακρυλικό μεθύλιο).
Για να κατασκευαστεί ένα αντικείμενο από συνθετική ρητίνη, θα πρέπει η ρητίνη να τοποθετηθεί σε ένα καλούπι, οπότε κάτω από ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας θα δώσει το αντικείμενο που θέλουμε.
Όταν η ρητίνη αντιδρά χημικά με κάποια άλλη ουσία, τότε το τελικό προϊόν είναι χημικά διαφορετικό από την αρχική ρητίνη. Οι ρητίνες αυτές λέγονται θερμοσκληρυνόμενες ή θερμοανθεκτικές.
Αυτές οι ρητίνες είναι γενικά δύσκαμπτες, δύστηκτες, αδιάλυτες σε οργανικούς διαλύτες και δεν επανέρχονται στην πλαστική τους κατάσταση αν ξαναθερμανθούν.
Στις θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες ανήκουν οι φαινολφορμαλδεϋδικές (βακελίτης), οι αμινοπλαστικές και οι γλυκοφθαλικές ρητίνες, οι οποίες δε χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική.
Αν κατασκευαστεί ένα αντικείμενο και το τελικό προϊόν (ρητίνη) είναι αποτέλεσμα χημικής μεταβολής, η δε μορφοποίησή του έγινε μόνο με τη βοήθεια της θερμοκρασίας, τότε η ρητίνη λέγεται θερμοπλαστική. Οι ρητίνες αυτές έχουν την ιδιότητα να μαλακώνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας και να μορφοποιούνται πάλι, ενώ με την ελάττωσή της σκληραίνουν. Αν ξαναθερμανθεί το υλικό, επανέρχεται στην πλαστική κατάσταση, οπότε είναι δυνατό να δοθεί νέο σχήμα στο αντικείμενο. Οι ρητίνες αυτές είναι εύτηκτες και διαλύονται συνήθως σε οργανικούς διαλύτες.
Στις θερμοπλαστικές ρητίνες ανήκουν η οξειδική και νιτρική σελουλόζη, οι βινυλικές, οι κουμαρινικές και οι ακρυλικές ρητίνες. Από τις ρητίνες αυτές, στην οδοντιατρική, χρησιμοποιούνται οι ακρυλικές ρητίνες, οι οποίες είναι παράγωγα του ακρυλικού οξέος. Ειδικότερα, στην οδοντιατρική χρησιμοποιούνται οι συνθετικές ρητίνες που βασίζονται στο πολυ-μεθακρυλικό μεθύλιο. Οι ρητίνες των μεθακρυλικών πολυμερών είναι οι μόνες που μπορεί να δώσουν, με εύκολες τεχνικές, τις στοιχειώδεις ιδιότητες που απαιτούνται για την τοποθέτηση στο στόμα προσθετικών αποκαταστάσεων.

19.2. Χαρακτηριστικά των ρητινών

Η ιδανική ρητίνη για οδοντιατρική χρήση θα πρέπει να είναι διαφανής ή ημιδιαφανής, να μπορεί να αναπαράγει και να αποδίδει τους στοματικούς ιστούς που αντικαθιστά και να έχει τη δυνατότητα να βάφεται ή να παίρνει την απόχρωση που χρειάζεται.
Πρέπει να έχει σταθερότητα χρώματος μέσα και έξω από το στόμα και να μην διαστέλλεται ούτε να παραμορφώνεται, κατά τους χειρισμούς της κατασκευής ή μετά από την τοποθέτησή της στο στόμα.
Θα πρέπει να αντέχει στην αποτριβή, να αντιστέκεται στη δύναμη της μάσησης, να μην προσβάλλεται από τα στοματικά υγρά και να μην έχει δυσάρεστη γεύση.

Σαν υλικό για σφραγίσματα, θα πρέπει να ενώνεται με το δόντι χημικά.

Πρέπει να είναι αδιάλυτη από τις τροφές, για να μην αλλάζει χρώμα, ούτε να αποκτά δυσάρεστη γεύση.

Να είναι ατοξική και να μην ερεθίζει τους ιστούς του στόματος και να μαλακώνει σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία οποιασδήποτε στερεής ή υγρής τροφής.

Τέλος, θα πρέπει να επισκευάζεται εύκολα και για την κατασκευή των διαφόρων εργασιών, να μην απαιτούνται πολύπλοκα μηχανήματα.

Φυσικά, δεν έχει βρεθεί ακόμη μια τέτοια ρητίνη. Για το λόγο αυτό, υπάρχουν πολλά είδη συνθετικών ρητινών που κυκλοφορούν στο εμπόριο. Για τον οδοντίατρο είναι πολύ δύσκολο να παρακολουθεί και να γνωρίζει όλα αυτά τα είδη των ρητινών, γι'αυτό πρέπει να έχει γνώση των βασικών αρχών της χημείας των ρητινών, ώστε να μπορεί να αξιολογήσει καλύτερα τις εξελίξεις σ'αυτό τον τομέα.

19.3. Είδη οδοντιατρικών συνθετικών ρητινών

Οι κυριότερες συνθετικές ρητίνες, που χρησιμοποιούνται σήμερα στην οδοντιατρική, είναι οι ακρυλικές ρητίνες.

Οι ρητίνες αυτές είναι παράγωγα του ακρυλικού οξέος, το οποίο είναι ακόρεστο οξύ και προέρχεται από το προπυλένιο.

$$\underset{\text{προπυλένιο}}{CH_2 = CH - CH_3} \longrightarrow$$

$$CH_2 = CH - COOH \text{ ή } \underset{\text{ακρυλικό οξύ}}{H_2C = \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C} - \overset{\overset{\displaystyle O}{/\!/}}{C} - OH}$$

Το καρβοξύλιο αντιπροσωπεύει την όξινη ομάδα του ακρυλικού οξέος, το οποίο έχει έναν επιπλέον διπλό δεσμό, εκτός από το δεσμό του καρβοξυλίου.

Από τη μεθυλίωση του ακρυλικού οξέος λαμβάνεται το μεθακρυλικό οξύ

$$\text{ή } \underset{\text{ακρυλικό οξύ}}{CH_2 = \overset{\overset{\displaystyle COOH}{|}}{CH}} \longrightarrow \underset{\text{μεθακρυλικό οξύ}}{H_2C = \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} - COOH}$$

Και τα δύο αυτά οξέα πολυμερίζονται κατά τον αθροιστικό τύπο. Το μεθακρυλικό οξύ πολυμερίζεται πιο δύσκολα από το ακρυλικό οξύ. Αυτό το γεγονός κάνει πλεονεκτική τη θέση του μεθακρυλικού μεθυλίου, γιατί ο κίνδυνος να πολυμεριστεί μόνο του είναι μικρότερος και έτσι γίνεται ευκολότερη η χρησιμοποίηση του υλικού. Αν και τα πολυοξέα είναι σκληρά και διαφανή, εντούτοις δε χρησιμοποιούνται στο στόμα, επειδή, λόγω της πολικότητας της καρβοξυλομάδας έχουν την τάση να δεσμεύουν το νερό, το οποίο τείνει να ξεχωρίσει τις αλυσίδες, πράγμα που έχει σαν αποτέλεσμα την απώλεια της αντοχής του υλικού.

Οι καρβοξυλομάδες, τόσο του ακρυλικού όσο και του μεθακρυλικού οξέος, είναι δυνατόν να εστεροποιηθούν, οπότε παράγονται μεθυλακρυλικοί και μεθυλ-μεθακρυλικοί εστέρες.

$$CH_3CO + \underset{\underset{\displaystyle CN}{|}}{COH} - CH_3 + H_2SO_4 + CH_3OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2 = \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} - COOCH_3 + NH_4HSO_4$$

ακετόνη + κυανυδρίνη + θειικό οξύ + μεθυλική αλκοόλη ⟶ Μεθακρυλικό μεθύλιο + εναμμώνιο θειικό οξύ

Οι εστέρες των πολυοξέων αυτών έχουν μεγάλο ενδιαφέρον για την οδοντιατρική, επειδή τα πολυμερή τους έχουν πολύ καλές φυσικές ιδιότητες.

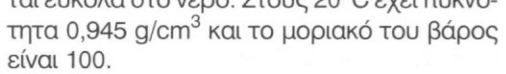
19.3.1. Μεθακρυλικό μεθύλιο

Το μεθακρυλικό μεθύλιο είναι το περισσότερο διαδεδομένο υλικό για οδοντιατρική χρήση. Στο εμπόριο κυκλοφορεί με τη μορφή μονομερούς (υγρό) και πολυμερούς (σκόνη) και έχει επικρατήσει με την ονομασία «ακρυλικό».

Το υγρό (μονομερές) αναμιγνύεται με τη σκόνη (πολυμερές) και προκαλεί μερική διάλυσή της, σχηματίζοντας έτσι μια πλαστική ζύμη. Η ζύμη αυτή τοποθετείται μέσα σε καλούπι και ακολουθεί ο πολυμερισμός.

Το μονομερές μεθακρυλικό μεθύλιο είναι υγρό διαυγές και σχετικά σταθερό στη θερμοκρασία του δωματίου. Έχει σημείο πήξης -48°C και σημείο βρασμού 100,8°C. Είναι εύφλεκτο και ερεθίζει το δέρμα και τους βλεννογόνους. Έχει έντονη οσμή και διαλύεται εύκολα στο νερό. Στους 20°C έχει πυκνότητα 0,945 g/cm^3 και το μοριακό του βάρος είναι 100.

Ο πολυμερισμός του μεθακρυλικού μεθυλίου γίνεται κατά τον αθροιστικό τύπο και παρ'όλο ότι μπορεί να αρχίσει με τη βοήθεια ορατού φωτός, υπεριώδους ακτινοβολίας ή με θερμότητα, έχει καθιερωθεί να αρχίζει με τη βοήθεια χημικού παράγοντα (υπεροξείδιο του βενζολίου), ο οποίος δρα σαν παράγοντας έναρξης της αντίδρασης. Για να αρχίσει ο πολυμερισμός, πρέπει να παραχθούν ελεύθερες ρίζες από το υπεροξείδιο του βενζολίου. Αυτό γίνεται με θέρμανση του υλικού στους 60 - 65°C σύμφωνα με την αντίδραση:



$$(R\text{-}COO)_2 \longrightarrow 2R\text{-}COO^{\bullet} \longrightarrow 2R^{\bullet} + 2CO_2\uparrow$$

Ο πολυμερισμός του μεθακρυλικού μεθυλίου γίνεται και παρουσία του αέρα, πράγμα το οποίο δε συμβαίνει με όλες τις συνθετικές ρητίνες.

Η θερμοκρασία, ο τύπος του παράγοντα έναρξης του πολυμερισμού, η καθαρότητα των χημικών ουσιών και άλλοι παράγοντες επηρεάζουν το βαθμό πολυμερισμού του μονομερούς, που δεν είναι πάντοτε ο ίδιος και εξαρτάται από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται ο πολυμερισμός. Εδώ πρέπει να τονίσουμε, ότι βαθμός πολυμερισμού είναι ο δείκτης, ο οποίος ορίζει τον αριθμό των μορίων του μονομερούς που πήραν μέρος στο σχηματισμό του πολυμερούς μορίου. Κατά τον πολυμερισμό, παρουσιάζεται μια συρρίκνωση κατ'όγκο στο καθαρό μεθακρυλικό μεθύλιο.

Επειδή το μονομερές είναι δυνατόν, παρόλο που δεν περιέχει δραστικοποιητικό παράγοντα, να πολυμεριστεί από την ηλιακή ακτινοβολία (υπεριώδεις ακτίνες) ή από τη θερμότητα και το οξυγόνο, συσκευάζεται σε σκούρα δοχεία και αποθηκεύεται σε δροσερό μέρος, ενώ παράλληλα προστίθεται σ' αυτό πυρογαλλόλη ή υδροκινόνη σε ποσοστό 0,1 και 0,003 - 0,006% ανάλογα. Οι ουσίες αυτές αναστέλλουν τον πολυμερισμό και ονομάζονται σταθεροποιητικές ουσίες, επειδή βοηθούν στη διατήρηση του μονομερούς για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Στο μονομερές προστίθενται ακόμη άλλα μονομερή της ίδιας οικογένειας, για την παραγωγή συμπολυμερών. Συνήθως προστίθενται βινυλικές ρητίνες, οπότε λαμβάνεται συμπολυμερές βινυλ-ακρυλικό.

Ακόμη, είναι δυνατόν να προστεθούν διμεθακρυλική γλυκόλη ή βινυλ-βενζόλιο, που αυξάνουν την αντίσταση του υλικού στη θραύση και ελαττώνουν την απορροφητική ικανότητά του στο σάλιο, επειδή οι προσθήκες αυτές δημιουργούν διασταυρούμενα πολυμερή.

Άλλες ουσίες που προστίθενται στο μονομερές είναι οι οργανικοί εστέρες, όπως η διβουτυλοφθαλεΐνη και η βουτυλ-φθαλυλβουτυλογλυκόλη. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται πλαστικοποιητικές και ελαττώνουν τη σκληρότητα, αυξάνουν την αντοχή του υλικού, επιταχύνουν την αντίδραση διάλυσης του πολυμερούς από το μονομερές, ενώ παράλληλα ελαττώνουν το σημείο υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς, με αποτέλεσμα αυτό να είναι μαλακό στη θερμοκρασία του δωματίου.

Σημείο υαλώδους μετάπτωσης ονομάζεται η θερμοκρασία, πάνω από την οποία το πολυμερές είναι μαλακό και εύκαμπτο (ιξωδοελαστική συμπεριφορά), κάτω δε από αυτή είναι σκληρό και εύθραυστο.

Η προσθήκη πλαστικοποιητικών ουσιών έχει μεγάλη εφαρμογή στις μαλακές ρητίνες, που χρησιμοποιούνται στην κινητή προσθετική για αναπροσαρμογή των βάσεων των ολικών ή μερικών οδοντοστοιχιών. Οι πλαστικοποιητές δεν παίρνουν μέρος στην αντίδραση πολυμερισμού, αλλά παρεμβάλλονται μεταξύ των μορίων του πολυμερούς, προκαλώντας έτσι εξασθένιση των δεσμών τους.

Το πολυμερές (πολυ-μεθακρυλικό μεθύλιο) είναι σκόνη, που αποτελείται από κόκκους άλλοτε κανονικού και άλλοτε ακανόνιστου σχήματος διαφόρων μεγεθών. Στη θερμοκρασία του δωματίου είναι χημικά σταθερό, δεν επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και είναι διαφανές και άοσμο. Έχει ειδικό βάρος 1.18 g/cm^3, το δε μοριακό του βάρος κυμαίνεται από 5.000 μέχρι 1.000.000. Στους 125°C πλαστικοποιείται και στους -200°C αποπολυμερίζεται. Στους 450°C, περίπου το 90% του πολυμερούς γίνεται μονομερές. Το υπόλοιπο 10% καταλήγει σε πολυμερές χαμηλού μοριακού βάρους.

Στη σκόνη του πολυμεθακρυλικού μεθύλιου, η οποία είναι διαφανής, προστίθενται διάφορες χρωστικές, που είναι κυρίως ουσίες οργανικές ή ανόργανα οξείδια, όπως το οξείδιο του σιδήρου, το θειώδες κάδμιο ή ο χλωριούχος ψευδάργυρος. Οι ουσίες αυτές δεν επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού, γιατί δεν παίρνουν μέρος στον πολυμερισμό.

Στη σκόνη προστίθενται ακόμη ο παράγοντας έναρξης του πολυμερισμού, που είναι συνήθως το υπεροξείδιο του βενζολίου σε ποσοστό 0,2 - 0,5%.

Επιπλέον, η σκόνη μπορεί να περιέχει πλαστικοποιητικές ουσίες 2 - 7% και χρωστικές ίνες Nylon ή Rayon για απομίμηση των αγγείων του βλεννογόνου.

19.3.1.1. Ιδιότητες

Μετά την ανάμιξη της σκόνης με το υγρό και με τη βοήθεια της θερμότητας λαμβάνεται το τελικό προϊόν, που είναι το πολυμερές μεθακρυλικό μεθύλιο. Αυτό είναι μια ρητίνη της οποίας η σκληρότητα είναι 18 - 22 BHN.

Η δύναμη αντοχής σε θλίψη είναι περίπου 8500 psi και το μέτρο ελαστικότητάς του είναι περίπου 350.000 psi.

Οι φυσικομηχανικές ιδιότητες της ακρυλικής ρητίνης εξαρτώνται από το μοριακό βάρος του τελικού προϊόντος και είναι ανάλογες με αυτό. Αντικείμενα με μεγάλο μοριακό βάρος έχουν μεγαλύτερη αντοχή σε δυνάμεις κρούσης, θλίψης ή εφελκυσμού. Μόνον η σκληρότητα είναι ανεξάρτητη από το μοριακό βάρος, για τιμή μοριακού βάρους μεγαλύτερη από 10.000

Η ακρυλική ρητίνη είναι πολύ σταθερή, δεν αλλάζει χρώμα και είναι κακός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού.

Η πυκνότητα του μονομερούς είναι 0.945 g/cm^3 στους 20°C, ενώ του πολυμερούς είναι 1,16 - 1,18 g/cm^3. Αυτή η διαφορά

είναι αποτέλεσμα του πολυμερισμού και της ελάττωσης του όγκου του μονομερούς (συρρίκνωση 21%), που συμβαίνει κατά τον πολυμερισμό. Δεδομένου ότι, η αναλογία σκόνης και υγρού κατά την ανάμιξη των ακρυλικών είναι 3/1, η κατ' όγκο συστολή είναι 6 - 7%.

Παρ' όλα αυτά, οι τιμές γραμμικής συστολής που αναφέρονται είναι πολύ χαμηλότερες απ' ό,τι θα περίμενε κανείς, μετά από μια τόσο μεγάλη κατ' όγκο συστολή. Αυτό πιθανό να οφείλεται στο γεγονός, ότι ο πολυμερισμός συνεχίζεται και μετά τη σκλήρυνση του υλικού, οπότε η συρρίκνωση εκδηλώνεται εντονώτερα με τη μορφή εσωτερικών τάσεων, πάρα σαν συστολή. Η συστολή αυτή δεν έχει καμία σχέση με τη συστολή που εμφανίζεται κατά την ψύξη του υλικού και η οποία οφείλεται στο μεγάλο συντελεστή θερμικής συστολής των ρητινών. Το μέγεθος της συστολής αυτής είναι ανάλογο με τη διαφορά της θερμοκρασίας, στην οποία σκληραίνει η ρητίνη και της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος.

Το φυσιολογικό ποσοστό θερμικής συστολής σε οδοντοστοιχίες, που έχουν κατασκευαστεί με σωστό τρόπο, είναι 0,3 - 0,5% (γραμμική συστολή).

Όπως όλες οι ακρυλικές ρητίνες, το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο έχει την τάση να απορροφά νερό. Το νερό αυτό δρα σαν παράγοντας πλαστικοποίησης και παρεμβάλλεται στις αλυσίδες του ακρυλικού, ελκόμενο από την πολικότητα ακόρεστων δεσμών ή από διαταραχές των μεσομοριακών δυνάμεων. Η απορρόφηση του νερού οφείλεται στην υψηλή εσωτερική ενέργεια του υλικού, λόγω του μικρού βαθμού κρυσταλλικότητας. Η πολωμένη καρβοξυλομάδα, ακόμα και εστεροποιημένη, μπορεί να σχηματίσει γέφυρα υδρογόνου με το νερό.

Η απορρόφηση του νερού προκαλεί αύξηση των διαστάσεων του υλικού. Αναφέρεται ότι, αν το υλικό μείνει μια εβδομάδα στο νερό, εμφανίζει αύξηση 0.5% κατά βάρος, η δε διαστολή του είναι 0,23% για κάθε 1% αύξηση του βάρους. Η διαστολή αυτή πιστεύεται ότι εξαρτάται από την ποσότητα του πλαστικοποιητού που περιέχει το υλικό. Η προσρόφηση νερού είναι μεγαλύτερη τους δύο πρώτους μήνες μετά τον πολυμερισμό και μειώνεται σημαντικά αργότερα. Το νερό που απορροφάται από την ακρυλική ρητίνη εξατμίζεται, αν η ρητίνη παραμείνει σε ξηρό περιβάλλον. Αν μια ολική οδοντοστοιχία μείνει μεγάλο χρονικό διάστημα σε υγρό περιβάλλον, είναι δυνατό να στραβώσει. Το ίδιο θα γίνει και εάν μείνει σε στεγνό περιβάλλον. Η μεταβολή λοιπόν των διαστάσεων, που προκαλείται από την απορρόφηση νερού, είναι αντίδραση αμφίδρομη.

Οι διάφορες πλαστικές ρητίνες έχουν χαρακτηριστική η καθεμία απορροφητική ικανότητα. Διακυμάνσεις στην απορροφητικότητα μπορεί να εμφανιστούν και σε ρητίνες του ίδιου τύπου, που οφείλονται στα έκδοχα που περιέχουν. Οι ρητίνες του πολυμεθακρυλικού μεθυλίου έχουν σχετικά μεγάλη απορροφητικότητα που φτάνει τα 0,69 mg/cm^2. Η απορρόφηση του νερού είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία μέχρι τους 60^oC και επηρεάζεται αρκετά από το μοριακό βάρος του πολυμερούς και για τιμές μέχρι 500.000. Όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος, τόσο μικρότερη είναι η απορρόφηση νερού, ενώ για θερμοκρασία 4 - 37^oC είναι ανεξάρτητη από το μοριακό βάρος.

Ο ερπυσμός του πολυμεθακρυλικού μεθυλίου εξαρτάται από το μοριακό βάρος, από την ύπαρξη συμπολυμερών (διμεθακρυλική γλυκόλη), τη θερμοκρασία, τον τύπο της ρητίνης (εν θερμώ ή εν ψυχρώ) και το υπολειπόμενο μονομερές. Ο ερπυσμός της ακρυλικής ρητίνης οφείλεται στα άμορφα τμήματά της, δεδομένου ότι αυτή είναι ημι-

κρυσταλλικό πολυμερές. Όταν το μοριακό βάρος ελαττώνεται κάτω από 100.000, ο ερπυσμός της ακρυλικής ρητίνης για μεγάλες θερμοκρασίες αυξάνεται.

Οι εν θερμώ ρητίνες εμφανίζουν μικρότερο ερπυσμό, από εκείνον των εν ψυχρώ πολυμεριζόμενων. Η διμεθακρυλική γλυκόλη κατά τον πολυμερισμό, δρα ως πλαστικοποιητής, δεδομένου ότι πολλές μεθακρυλικές ομάδες δεν αντιδρούν, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ερπυσμός του υλικού. Με τον ίδιο τρόπο δρα και το υπολειπόμενο μονομερές.

Η αντοχή στην κάμψη είναι μεγαλύτερη στις εν θερμώ, απ' ότι στις εν ψυχρώ πολυμεριζόμενες ρητίνες και η επαναφορά της εν θερμώ ρητίνης, μετά την άσκηση της δύναμης, είναι πολύ καλή.

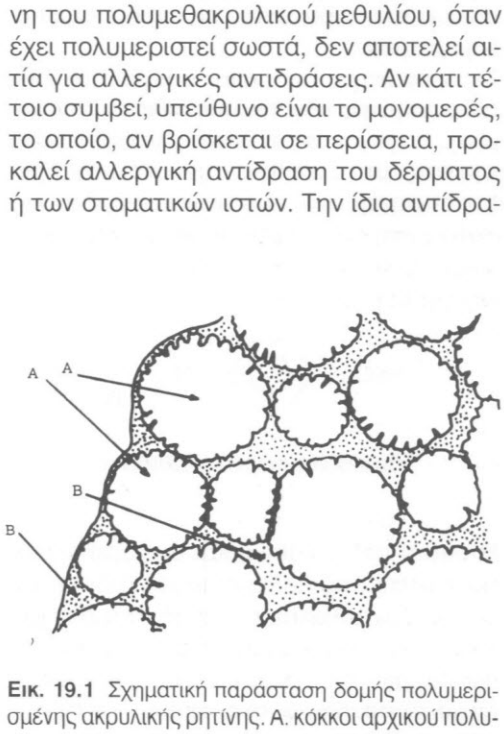
Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης εξαρτάται από το μοριακό βάρος και αυξάνεται για τιμές Μ.Β. κάτω από 30.000, ενώ δεν επηρεάζεται πολύ, αν το μοριακό βάρος είναι πάνω από 100.000.

Η διαλυτότητα των ακρυλικών ρητινών είναι 0,01 κατά τετραγωγικό εκατοστό, ποσό πολύ μικρότερο από τις προδιαγραφές (0,04).

Η ανθεκτικότητα των συνθετικών ρητινών στα αραιά υδατικά διαλύματα οξέων ή βάσεων είναι πολύ καλή. Το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο έχει τη μικρότερη αντοχή, όμως και η δική του αντοχή στην κλινική πράξη είναι καλή, κυρίως στους οργανικούς διαλύτες. Αυτό, όμως, δεν ισχύει για τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, όπως η ακετόνη. Το οινόπνευμα και το χλωροφόρμιο προκαλούν διάλυση της ακρυλικής ρητίνης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ρωγμών στην επιφάνειά της. Αυτό σημαίνει, ότι το οινόπνευμα δεν πρέπει να χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των οδοντοστοιχιών. Σε διαβητικούς ασθενείς, είναι δυνατόν να παρουσιαστούν αλλοιώσεις στις επιφάνειες των οδοντοστοιχιών, λόγω της αποβολής ακετόνης με το σάλιο τους.

Το πολυμερισμένο πολυμεθακρυλικό μεθύλιο αποτελεί ένα διφασικό σύστημα. Το σύστημα αυτό αποτελείται από αδιάλυτους κόκκους του αρχικού πολυμερούς και από νέο πολυμερές, το οποίο σχηματίστηκε όταν το μονομερές, ερχόμενο σε επαφή με τους κόκκους του πολυμερούς, διέλυσε την επιφάνειά τους (Εικ. 19.1.). Μεταξύ των αδιάλυτων κόκκων του πολυμερούς και της πολυμερισμένης επιφάνειάς του δεν υπάρχουν σαφή όρια, οι δε κόκκοι συνδέονται χημικά μεταξύ τους με χημικούς δεσμούς, μέσω της πολυμερισμένης ουσίας.

Από βιολογικής πλευράς, η συμπεριφορά των ρητινών φαίνεται να είναι καλή, όταν έρχονται σε επαφή με τους ιστούς. Η ρητίνη του πολυμεθακρυλικού μεθυλίου, όταν έχει πολυμεριστεί σωστά, δεν αποτελεί αιτία για αλλεργικές αντιδράσεις. Αν κάτι τέτοιο συμβεί, υπεύθυνο είναι το μονομερές, το οποίο, αν βρίσκεται σε περίσσεια, προκαλεί αλλεργική αντίδραση του δέρματος ή των στοματικών ιστών. Την ίδια αντίδρα-

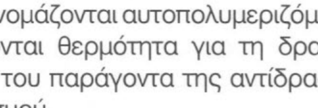


Εικ. 19.1 Σχηματική παράσταση δομής πολυμερισμένης ακρυλικής ρητίνης. Α. κόκκοι αρχικού πολυμερούς Β. νεοσχηματισμένη ακρυλική ρητίνη. (Πολυζώης).

ση είναι δυνατόν να προκαλέσουν και οι διάφορες προσμίξεις του υλικού (υδροκινόνη, πλαστικοποιητικές ουσίες κ.λπ.).
Συμπερασματικά η καθαρότητα της ρητίνης, το μοριακό βάρος και η χημική φύση του πολυμερούς επηρεάζουν τη βιολογική συμπεριφορά των ρητινών.

19.3.2. Ρητίνες εν ψυχρώ πολυμεριζόμενες

Μεγάλο βήμα στην εξέλιξη των συνθετικών ρητινών, έγινε με την ανακάλυψη των ρητινών που πολυμερίζονται στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Οι ρητίνες αυτές, οι οποίες ονομάζονται αυτοπολυμεριζόμενες, δε χρειάζονται θερμότητα για τη δραστηριοποίηση του παράγοντα της αντίδρασης πολυμερισμού.
Τη θερμότητα, που είναι απαραίτητη στις άλλες ρητίνες, εδώ την υποκαθιστά ένας χημικός παράγοντας, ο οποίος παίζει το ρόλο του καταλύτη. Συνήθως, σαν καταλύτης δραστικοποίησης του παράγοντα έναρξης του πολυμερισμού χρησιμοποιείται μια τριτοταγής αμίνη, όπως για παράδειγμα η διμεθυλο-παρατολουϊδίνη.



διμεθυλο-παρατολουϊδίνη

Η ουσία αυτή, καθώς και οι παράγοντες αναστολής του πολυμερισμού (υδροκινόνη - πυρογαλλόλη), προστίθενται στο μονομερές, ενώ ο παράγοντας έναρξης του πολυμερισμού (υπεροξείδιο του βενζολίου) προστίθεται στη σκόνη. Κατά την επαφή υγρού και σκόνης, ο αμινικός επιταχυντικός παράγοντας επιδρά στο υπεροξείδιο του βενζολίου και το διασπά σε ελεύθερες ρίζες. Με τον τρόπο αυτό και χωρίς αύξηση της θερμοκρασίας γίνεται η αρχή του πολυμερισμού, ο οποίος συνεχίζεται με τον ίδιο τρόπο όπως και στις άλλες ρητίνες, στις οποίες η διάσπαση του υπεροξειδίου γίνεται με την παροχή θερμότητας. Η ταχύτητα της έναρξης της αντίδρασης πολυμερισμού και της εξέλιξής του, επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Έτσι, ο πολυμερισμός γίνεται γρηγορότερα αν η θερμοκρασία είναι αυξημένη, ενώ σε χαμηλή θερμοκρασία ο πολυμερισμός καθυστερεί.

19.3.2.1. Ιδιότητες

Και στις ρητίνες αυτές, όπως και στις εν θερμώ πολυμεριζόμενες, παρατηρείται, μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού, ογκομετρική συστολή του υλικού. Ο πολυμερισμός των εν ψυχρώ πολυμεριζόμενων ρητινών υπολείπεται εκείνου των εν θερμώ, με αποτέλεσμα να υπάρχει περισσότερο υπόλειμμα μονομερούς που δεν αντέδρασε με τη σκόνη (υπολειπόμενο μονομερές) και το οποίο δρα σαν παράγοντας πλαστικότητας. Αυτό φαίνεται και από τη μεγάλη κάμψη που μπορεί να υποστεί το υλικό και τη μικρή αντοχή του. Μετά από 15 ημέρες, η σκληρότητα των αυτοπολυμεριζόμενων ρητινών πλησιάζει τα όρια της σκληρότητας των εν θερμώ πολυμεριζόμενων. Το ίδιο συμβαίνει και αν παραμείνει 2 $^1/_2$ ώρες στο περιβάλλον και μετά υποβληθεί σε βρασμό επί 1 ώρα περίπου.
Ο συντελεστής θερμικής συστολής των αυτοπολυμεριζόμενων ρητινών είναι 0,3%, δηλαδή μικρότερος από εκείνον των εν θερμώ (0,5%). Αυτό οφείλεται στο μικρότερο βαθμό εσωτερικών θλιπτικών τάσεων, οι οποίες αναπτύσσονται στη μάζα του υλι-

κού, κατά τη διάρκεια της κατεργασίας του. Η τοποθέτηση του υλικού στο νερό προκαλεί διαστολή 0,3%, η οποία αντισταθμίζει τη θερμική συστολή του, που επέρχεται μέσα σε ένα λεπτό. Σε χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 9 λεπτών, η διαστολή αυξάνεται μέχρι 0,4%.

Ο βαθμός απορροφητικότητας του νερού, για τις αυτοπολυμεριζόμενες ρητίνες, είναι περίπου ο ίδιος με τις εν θερμώ (0,5 - 0,7 mg/cm^2). Η διαλυτότητά τους είναι όμως μεγαλύτερη και φτάνει το 0,06 mg/cm^2, ενώ στις εν θερμώ είναι 0,02 mg/cm^2.

Ο χρόνος εργασίας είναι μικρότερος (5 λεπτά) στις αυτοπολυμεριζόμενες ρητίνες, απ' ότι στις εν θερμώ (15 λεπτά). Αυτό συμβαίνει, γιατί στις εν ψυχρώ ο πολυμερισμός αρχίζει αμέσως μετά την ανάμιξη της σκόνης με το υγρό, ενώ στις εν θερμώ πρέπει να αυξηθεί η θερμοκρασία της μάζας του υλικού.

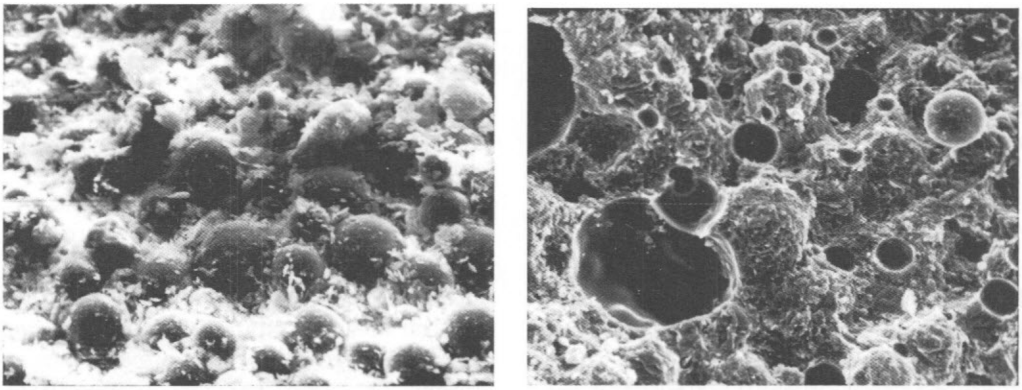
Το χρώμα των αυτοπολυμεριζόμενων ρητινών δεν είναι σταθερό, όπως στις εν θερμώ ρητίνες, επειδή οι αμίνες που περιέχονται στη μάζα των αυτοπολυμεριζόμενων, για ενεργοποίηση του υπεροξειδίου του βενζολίου, οξειδώνονται και παράγουν κίτρινα παράγωγα, τα οποία αλλάζουν το χρώμα του υλικού. Ένας ακόμη παράγοντας, ο οποίος επιδρά στην αλλαγή του χρώματος των αυτοπολυμεριζόμενων ρητινών, είναι η ύπαρξη πολλών πόρων στη μάζα του υλικού (Εικ. 19.2.), κάτι που δεν παρατηρείται εύκολα στις εν θερμώ πολυμεριζόμενες ρητίνες, εφ' όσον αυτές έχουν οπτηθεί σωστά.

19.3.3. Βινυλικές ρητίνες

Όπως οι περισσότερες ρητίνες, έτσι και αυτές είναι παράγωγα του αιθυλενίου.

Στην οδοντιατρική χρησιμοποιείται το χλωριούχο βινύλιο ($CH_2{=}CHCl$) και το ακετονικό βινύλιο ($CH_2CHOCOOCH_3$).

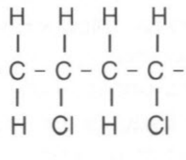
Το χλωριούχο βινύλιο με πολυμερισμό προ-



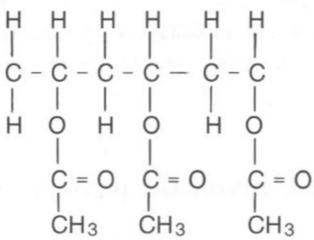
A B

Εικ. 19.2. S.E.M. αυτοπολυμεριζόμενης ακρυλικής ρητίνης πριν και μετά την ανάμιξη με μονομερές (200 x). Α. διακρίνονται οι κόκκοι της ρητίνης, Β. διακρίνεται η συνεχής άμορφη μάζα του πολυμερούς και κόκκος ο οποίος δεν αντέδρασε. Οι μαύρες περιοχές αντιστοιχούν σε κενά αέρος.

σθήκης, σχηματίζει το χλωριούχο πολυβινύλιο.



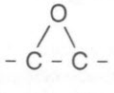
Το ακετονικό βινύλιο πολυμεριζόμενο, σχηματίζει πολυβινυλική ακετόνη



Αν τα δύο αυτά παράγωγα του αιθυλενίου ενωθούν, σχηματίζουν συμπολυμερές, το οποίο έχει καλές ιδιότητες και χρησιμεύει για την κατασκευή βάσεων για ολικές οδοντοστοιχίες. Το μειονέκτημα του υλικού είναι, ότι δεν μπορεί να ελεγχθεί η κατανομή του μοριακού βάρους του και έτσι δημιουργούνται προβλήματα κατά την επεξεργασία του υλικού, τα οποία έχουν αντίκτυπο και στη συμπεριφορά του στο στόμα. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται πλέον πολύ λίγο στην οδοντιατρική.

19.3.4. Εποξικές ρητίνες

Μια άλλη κατηγορία πολυμερών για οδοντιατρική χρήση, είναι οι ρητίνες έποξυ (εποξικές ρητίνες). Η χαρακτηριστική ομάδα αυτών των ρητινών περιλαμβάνει δύο άτομα άνθρακα και ένα οξυγόνου.



Ο δακτύλιος του έποξυ είναι ασταθής και έχει την τάση να ανοίγει και να αντιδρά με άλλες ομάδες που έχουν το κατάλληλο υδρογόνο. Έτσι, δημιουργούνται ρητίνες οι οποίες περιέχουν το δακτύλιο έποξυ και οι οποίες στη θερμοκρασία του δωματίου δραστικοποιούνται με τη χρήση αντιδραστηρίων, τα οποία ενώνουν τις αλυσίδες της ρητίνης. Τέτοια αντιδραστήρια είναι κυρίως οι δευτερογενείς αμίνες, όπως η διαιθυλενοτριαμίνη. Κατά την αντίδραση του πολυμερισμού δεν παράγεται παραπροϊόν, οπότε μπορεί να θεωρηθεί ότι δε γίνεται πολυμερισμός συμπύκνωσης. Βέβαια, ούτε πολυμερισμός προσθήκης μπορεί να χαρακτηριστεί, γιατί ο μηχανισμός του πολυμερισμού των έποξυ ρητινών είναι διαφορετικός.

Οι ρητίνες έποξυ χρησιμοποιήθηκαν για κατασκευή βάσεων οδοντοστοιχιών χωρίς μεγάλη επιτυχία, επειδή οι αμίνες που περιέχουν προκαλούν ερεθισμό στους μαλακούς ιστούς του στόματος. Εκτός από αυτό, οι αμίνες παρουσιάζουν πρόβλημα σταθερότητας του χρωματισμού.

19.3.5. Υλικά αναπροσαρμογής βάσεων οδοντοστοιχιών

Τα υλικά αυτά, αφού τοποθετηθούν στη βάση της οδοντοστοιχίας, πολυμερίζονται μέσα στη στοματική κοιλότητα. Είναι προσωρινά υλικά και χρησιμοποιούνται για την αναπροσαρμογή χαλαρών οδοντοστοιχιών.

Αποτελούνται από σκόνη και υγρό. Η σκόνη περιέχει πολυμεθακρυλικό μεθύλιο και ένα υπεροξείδιο, το οποίο ενεργοποιεί την αντίδραση. Το υγρό περιέχει μεθακρυλικό μεθύλιο, πλαστικοποιητές και τριτοταγή αμίνη. Η αντίδραση πολυμερισμού είναι εξώθερμη και η θερμοκρασία η οποία αναπτύσσεται είναι 59 - 79°C.

Η σκληρότητα αυτών των υλικών κυμαίνε-

ται από 3,5 Kg/mm^2 μέχρι 13,5 Kg/mm^2, το δε βάρος τους αυξάνεται μετά την τοποθέτησή τους σε υγρό περιβάλλον, λόγω της απορρόφησης του νερού, η οποία κυμαίνεται από 33 έως 59 mg/cm^2. Η μεταβολή αυτή είναι πολύ μεγαλύτερη, από εκείνη την οποία υφίστανται τα αντίστοιχα υλικά που χρησιμοποιούνται για βάσεις οδοντοστοιχιών και οφείλεται στην ύπαρξη πολλών πόρων στη μάζα τους.

Η διαλυτότητα στο νερό κυμαίνεται από 0,01 έως 0,14 mg/cm^2 και είναι δυνατόν να αυξηθεί, δεδομένου ότι η ύπαρξη πολλών πόρων αυξάνει την επιφάνεια του υλικού.

Η τριτοταγής αμίνη, η οποία περιέχεται στο υλικό, εκτός του ότι είναι τοξική, δημιουργεί και πρόβλημα δυσχρωματισμού. Το πρόβλημα αυτό γίνεται εντονότερο, εξ αιτίας της ύπαρξης πολλών πόρων, ενώ παράλληλα λόγω της εισχώρησης των υπολειμμάτων τροφών το υλικό αποκτά δυσάρεστη οσμή.

Τέλος, η υψηλή θερμοκρασία, η οποία αναπτύσσεται κατά τον πολυμερισμό, είναι δυνατόν να προκαλέσει έγκαυμα στο βλεννογόνο του στόματος.

Για την αναπροσαρμογή της βάσεως μιας οδοντοστοιχίας, εκτός των αυτοπολυμεριζόμενων υλικών, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και υλικά τα οποία πολυμερίζονται «εν θερμώ» . Η τοποθέτηση αυτών των υλικών γίνεται στο εργαστήριο, με την ίδια διαδικασία της όπτησης μιας οδοντοστοιχίας. Η σύνθεση των «εν θερμώ» αυτών υλικών, είναι η ίδια με αυτήν των υλικών που χρησιμοποιούνται για κατασκευή βάσεων οδοντοστοιχιών.

Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται στα εργαστηριακά στάδια της κατεργασίας του υλικού, επειδή σ'αυτά τα στάδια υπάρχει ο φόβος στρέβλωσης της βάσεως της οδοντοστοιχίας.

19.3.5.1. Μαλακά (ενδοτικά) υλικά αναπροσαρμογής των βάσεων ολικών οδοντοστοιχιών

α.Προσωρινά μαλακά αυτοπολυμεριζόμενα υλικά.

Τα υλικά αυτά είναι τροποποιημένα ακρυλικά, τα οποία κυκλοφορούν με τη μορφή σκόνης και υγρού. Η σκόνη αποτελείται κυρίως από πολυμεθυλ-μεθακρυλική ρητίνη και άλλα συμπολυμερή. Το υγρό περιέχει μεθακρυλικό μεθύλιο υψηλού Μ.Β., αρωματικούς εστέρες (κυρίως φθαλικό εστέρα), αιθανόλη, τριτοταγείς αμίνες, οι οποίες δρουν ως ενεργοποιητές της αντίδρασης πολυμερισμού και πλαστικοποιητές σε ποσοστό 60 έως 80%. Η πολυμεθακρυλική ρητίνη αντικαθιστάται από υψηλότερου Μ.Β. μεθακρυλικά, όπως αιθυλ-προπυλ-βουτυλ, τα οποία μειώνουν το σημείο υαλώδους μετάπτωσης κάτω από τους 37^oC.

Το μονομερές και το πολυμερές έχουν υψηλού Μ.Β. μεθακρυλικά, ώστε να χρειάζεται μικρότερο ποσοστό πλαστικοποιητού. Με τον τρόπο αυτό, αποφεύγεται η ανεπιθύμητη δράση του πλαστικοποιητή. Τα υλικά αυτά είναι σκληρά και γι'αυτό χρησιμοποιούνται ακρυλικά με υδρόφιλες ομάδες, ώστε όταν τοποθετούνται στο στόμα να μαλακώνουν. Όλα τα μαλακά ακρυλικά, όταν βρεθούν σε υγρό περιβάλλον, απορροφούν νερό και παράλληλα χάνουν πλαστικοποιητή. Όταν ο πλαστικοποιητής ελαττωθεί πολύ, τότε τα υλικά αυτά σκληραίνουν και δεν εκπληρώνουν πλέον το σκοπό για τον οποίο τοποθετήθηκαν.

Όταν η ποσότητα των πλαστικοποιητών είναι μεγάλη, παρατηρείται και απώλεια βάρους. Σε ορισμένα μαλακά υλικά είναι δυνατόν να παρατηρηθεί διόγκωση και αλλαγή των διαστάσεών τους, όταν αυτά α-

πορροφήσουν μεγάλη ποσότητα νερού. Τα υλικά αυτά θεωρούνται προσωρινά και σαν τέτοια χρησιμοποιούνται, επειδή με την πάροδο του χρόνου χάνουν την ενδοτικότητά τους, με αποτέλεσμα να τραυματίζουν τους μαλακούς ιστούς. Επί πλέον, δεν είναι εύκολος ο καθαρισμός τους και εξ αιτίας των πολλών πόρων που αποκτούν κατακρατούν τροφές και γίνονται δύσοσμα. Λόγω της απώλειας των πλαστικοποιητών γίνονται εύθρυπτα και ψαθυρά, ενώ παράλληλα σχίζονται εύκολα. Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι στα υλικά αυτά δε γίνεται συγκόλληση της μάζας τους με την βάση της οδοντοστοιχίας.

β. Μαλακά υλικά πολυμεριζόμενα εν θερμώ.

Τα υλικά αυτά διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

1. Σιλικόνες

Είναι πολυμερή της σιλοξάνης με ενισχυτικές ενώσεις πυριτίου και φθοριούχο ασβέστιο. Παρ' όλο ότι θεωρούνται υδρόφοβα υλικά, έχει αποδειχτεί ότι προσροφούν νερό σε μικρές ποσότητες, αλλά με ρυθμό μεγαλύτερο κατά 1000 φορές από εκείνον της ακρυλικής ρητίνης. Κυκλοφορούν σε μορφή πάστας ή ζελέ και ο καταλύτης είναι μια οξυγονούχος ένωση. Για την τοποθέτησή τους στη βάση της οδοντοστοιχίας, τοποθετούνται σε έγκλειστρο. Για αρκετά από αυτά, δεν απαιτείται συγκολλητική ουσία για τη συγκόλλησή τους με τη βάση της οδοντοστοιχίας, δεδομένου ότι στη σύνθεση των υλικών αυτών υπάρχει ένα συμπολυμερές της σιλικόνης και ένα πολυμερές, με το οποίο επιτυγχάνεται η συγκόλληση.
Σε όσα υλικά δεν υπάρχει συγκολλητικός παράγοντας, υπάρχει πρόβλημα συγκόλλησης με τη βάση της οδοντοστοιχίας. Σε πολλά σιλικονούχα υλικά, παρατηρούνται ογκομετρικές αλλαγές μέχρι και 40%, οι οποίες πιθανόν οφείλονται στην πρόσληψη ή απώλεια νερού.
Τα υλικά αυτά δε χάνουν την ελαστικότητά τους με την χρήση, τα περισσότερα όμως έχουν το πρόβλημα της έλλειψης δεσμού με την ακρυλική βάση. Η σύνθεση και η αντίδραση πολυμερισμού τους μοιάζει με αυτή των αποτυπωτικών υλικών. Για την αναπροσαρμογή των βάσεων των οδοντοστοιχιών, χρησιμοποιούνται σιλικόνες συμπύκνωσης και προσθήκης. Οι σιλικόνες προσθήκης είναι καλύτερες και ειδικότερα όσο το ποσοστό του βινυλίου αυξάνει, τόσο ευκολότερα μπορεί να δημιουργηθεί δεσμός με τη βάση.
Οι αυτοπολυμεριζόμενες σιλικόνες έχουν την ίδια σύνθεση και τις ίδιες ιδιότητες με τις «εν θερμώ» πολυμεριζόμενες, με μόνη διαφορά στον καταλύτη, ο οποίος είναι οκτανικός κασσίτερος. Για τη συγκόλλησή τους με την ακρυλική βάση, είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση συγκολλητικής ουσίας.
Η ενδοτικότητα των σιλικονούχων υλικών για αναπροσαρμογή βάσεων οδοντοστοιχιών, εξαρτάται από τη σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας και το πάχος του υλικού, το οποίο θα πρέπει να είναι 2 έως 3 mm.
Για να επιτευχθεί, όμως, το πάχος αυτό, θα πρέπει να ελαττωθεί το πάχος της βάσεως της οδοντοστοιχίας. Η ελάττωση αυτή του πάχους και η διαλυτική δράση των υλικών αυτών στην ακρυλική βάση, έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της αντοχής της οδοντοστοιχίας. Επί πλέον, τα υλικά αυτά δύσκολα γυαλίζονται, με αποτέλεσμα να τραυματίζουν τους ιστούς. Έχουν άσχημη οσμή και γεύση, στοιχεία τα οποία αν προστεθούν στη δυσκολία καθαρισμού τους, την ύπαρξη πολλών πόρων και την ως εκ τούτου ανάπτυξη μικροβίων, τα κάνουν όχι πολύ δημοφιλή.

2. Υδρόφιλα ακρυλικά

Περιέχουν υδατοδιαλυτό πολυ-υδροξυ-αι-

θυλ-μεθακρύλιο, το οποίο έχει τη δυνατότητα να ρυθμίζει την ποσότητα του απορροφούμενου νερού. Το υγρό περιέχει υδροξυαιθυλ-μεθακρύλιο. Είναι σκληρό υαλώδες υλικό όταν είναι στεγνό, αλλά όταν τοποθετηθεί στο στόμα γίνεται εύπλαστο, λόγω της απορρόφησης νερού. Όπως είναι φυσικό, μετά την απομάκρυνσή του από το στόμα, χάνει νερό και επομένως αλλάζει διαστάσεις. Έχει τη μορφή gel και κατά τον πολυμερισμό του δεν αναπτύσσεται θερμότητα. Ορισμένα υλικά έχουν πολυμεριζόμενους πλαστικοποιητές, οι οποίοι δεν αποβάλλονται εύκολα από το υλικό. Οι πλαστικοποιητές αυτοί είναι κυρίως εστέρες του μαλεϊκού οξέος, οι οποίοι πολυμερίζονται σχετικά δύσκολα. Η σταθερότητα των διαστάσεων των υλικών αυτών είναι καλή, μειονεκτούν όμως έναντι των άλλων, επειδή δεν είναι πολύ μαλακά.

19.3.6. Υλικά αποκατάστασης των ιστών (tissue conditioners)

Τα υλικά αυτά είναι μαλακά ελαστικομερή, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για να βοηθήσουν στη θεραπεία ενός ερεθισμένου, από τις οδοντοστοιχίες, βλεννογόνου. Κυκλοφορούν με τη μορφή σκόνης-υγρού. Στη σκόνη περιέχεται πολυ-μεθακρυλικό αιθύλιο και στο υγρό περιέχεται διάλυμα αρωματικών εστέρων και αιθυλικής αλκοόλης έως 30%. Ακόμη, είναι δυνατόν να περιέχουν βουτυλφθαλεΐνη, βουτυλγλυκόλη σε αιθυλική αλκοόλη ή αλκοόλη υψηλού μοριακού βάρους. Μετά την ανάμιξη της σκόνης με το υγρό δημιουργείται μια ζελατινώδης μάζα, η οποία σιγά-σιγά σκληραίνει, λόγω της εξάτμισης του πτητικού διαλύτη. Η απώλεια του διαλύτη έχει σαν αποτέλεσμα την απώλεια βάρους και την αύξηση της σκληρότητας του υλικού. Και οι δύο αυτές ιδιότητες γίνονται περισσότερο έκδηλες, με την πάροδο του χρόνου. Η αναπαραγωγή λεπτομερειών με τα υλικά αυτά είναι πολύ καλή, όμως μετά από μια ώρα η ικανότητα αυτή μειώνεται. Έχουν αρκετά καλή σταθερότητα διαστάσεων, ειδικά τις πρώτες ημέρες, αν και παραμορφώνονται εύκολα κάτω από σταθερό βάρος (ερπυσμός).

Τα υλικά αυτά δεν περιέχουν φαρμακευτικές ουσίες για να βοηθήσουν στη θεραπεία των στοματικών ιστών. Η θεραπεία αυτή επιτυγχάνεται, λόγω της πολύ καλής επαφής της οδοντοστοιχίας με τους υποκείμενους ιστούς, οπότε οι δυνάμεις της μάσησης κατανέμονται ομοιόμορφα στην επιφάνεια, στην οποία εδράζεται η οδοντοστοιχία.

Επειδή τα υλικά αυτά σκληραίνουν με την πάροδο του χρόνου και επειδή ευνοούν την ανάπτυξη μικροβίων, κυρίως Candida Albicans, θα πρέπει να μην παραμένουν στο στόμα για μεγάλο χρονικό διάστημα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Beech D.R.: Molecular weight distribution of denture base acrylic J.Dent. 3: 19-24, **1975.**

Brauer G.M.: Dental applications of polymers: a review J.A.D.A. 72: 1151-1158, **1966.**

Causton E.B.: Fracture mechanics of dental poly (methylmetharcylate). J.Dent.Res. 54: 339-343, **1975.**

Chevitarese O., Graig R.O., Peyton F.A.: Properties of various types of denture-base plastics. J. Prosth. Dent. 12: 711, **1962.**

Firtell DN, Harman LC: Porosity in boilable acrylic resin J.Prosth.Den. 49: 133, **1983.**

Hargreaves AS: Equilibrium water uptake and denture base resin behavior J.Dent. 6: 342, **1978.**

Hargreaves AS: The effect of the environment on the crack initiation toughness J. Dent. 6: 342, **1978.**

Hargreaves A.S.: The effect of the environment on the crack initiation toughness of dental poly methyl methacrylate J.Biomed. Mater. Res. 15: 757-768, **1981.**

Harman I.M.: Effects of time and temperature on polymerization of a Methacrylate resin denture base. J.A.D.A. 38: 188-203, **1949.**

Jagger R.G., Huggett R.: The effect of crosslinking on identation resistance, creep and recovery of an acrylic denture base material J.Dent.Res. 53: 520-529, **1974.**

Lorton L. Phillips RW: Heat released stress in acrylic dentures J.Prost.Dent. 42:23, **1979.**

Matthews E., Tyldesley W.R.: The polymerization of acrylic denture base materials Br.Dent. J. 89: 148 - 150, **1950.**

Ruyter E.I., Espevik S.: Compressive creep of denture base polymers. Acta Odont. Scand. 38: 169-177, **1980.**

Ryuter E.I., Svendsen, S.A.: Flexural properties of denture base polymers. J. Prosfh. Dent. 43: 95-104, **1980.**

Soni P.M., Powers J.M. and Craig R.G.: Physical and mechanical properties of acrylic and modified acrylic denture resins. J.Mich.Dent. Assoc. 59: 418, **1977.**

Stafford G.D., Handley R.W.: Transverse bend testing of denture base polymers J.Dent. 3: 251-255, **1975.**

Stafford G.D., Bates J.E., Huggett R., P-O. Glantz.: Creep in denture base polymers J.Dent. 3: 195-197, **1975.**

Stafford G.D., Huggett R.: Creep and hardness testing of some denture polymers J.Prosth. Dent. 39: 682-687, **1978.**

Stafford G.D., Bates J.F., Huggett R., Handley R.W.: A review of the properties of some denture base polymers. S.Dent. 8: 292-306, **1980.**

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Woelfel JB., Paffenbarger GC. and Sweeney WT.: Clinical evaluation of complete denture mode of eleven different types of denture base. Materials Journal of Amer. Assoc. 61: 413, **1960.**

20. Γουταπέρκα

Η γουταπέρκα είναι φυτικό προϊόν και λαμβάνεται από τον «οπό» του τροπικού δέντρου Gattaperchia με εξάτμιση του νερού. Το προϊόν αυτό, αφού στερεοποιηθεί, χρησιμοποιείται στην οδοντιατρική σαν μίγμα τριών κυρίως ουσιών:
α) την Gutta, σε αναλογία 75 - 80%, β)ρητίνη 4 - 6% και γ) από μια οξυγονούχο ουσία (Albaue) σε ποσοστό 14 - 19%. Ακόμη, περιέχει σκόνη οξειδίου του ψευδαργύρου ή ανθρακικού ασβεστίου, οξείδιο του ασβεστίου και οξείδιο του μαγνησίου.
Η γουταπέρκα έχει πυκνότητα 0,975 - 0,980. Είναι θερμοπλαστική ουσία και μαλακώνει στους 50 - 60°C, ενώ τήκεται πλήρως στους 130° C. Η θερμοκρασία μαλάκυνσης εξαρτάται από την ποσότητα του περιεχόμενου οξειδίου του ψευδαργύρου. Όταν ψυχθεί, χάνει την πλαστικότητά της και γίνεται ψαθυρή. Αν παραμείνει στον αέρα οξειδώνεται και χάνει την πλαστικότητά της, ενώ παράλληλα γίνεται εύθραυστη.
Σαν χημική ουσία, η γουταπέρκα είναι αδιάλυτη στο οινόπνευμα και το νερό, ενώ διαλύεται πολύ στο χλωροφόρμιο (χλωροπέρκα) και τη βενζίνη.
Η γουταπέρκα που χρησιμοποιείται στην οδοντιατρική περιέχει οξείδιο του ψευδαργύρου και άλλες ουσίες (ανθρακικό ασβέστιο, κολοφώνιο, οξείδιο του ασβεστίου, οξείδιο του μαγνησίου και χρωστικές) σε μικρές ποσότητες. Στο εμπόριο κυκλοφορεί με τη μορφή κώνων, ραβδίων, πλακιδίων ή πάστας σε δοχεία.

Κύρια χρήση της γουταπέρκας στην οδοντιατρική, είναι η έμφραξη των ριζικών σωλήνων με κώνους καθορισμένης διατομής. Οι κώνοι γουταπέρκας έχουν εκτοπίσει πλήρως τους κώνους αργύρου, γιατί η γουταπέρκα είναι κατ' εξοχήν βιοσυμβατό υλικό, ενώ η αφαίρεση κώνων για την τοποθέτηση άξονα ή για επανάληψη ενδοδοντικής θεραπείας είναι ευκολότερη. Η γουταπέρκα χρησιμοποιείται, επίσης, σαν προσωρινό εμφρακτικό υλικό, ιδίως σε παρασκευασμένες κοιλότητες για ένθετες εμφράξεις, λόγω της εύκολης αφαίρεσής της, χωρίς τη χρήση κοπτικών εργαλείων. Παλαιότερα, η γουταπέρκα είχε χρησιμοποιηθεί και σαν αποτυπωτικό υλικό για κινητές οδοντοστοιχίες, καθώς και για προσωρινή συγκόλληση προσθετικών εργασιών.
Επειδή για τη χρήση της χρειάζεται θερμότητα, δε θα πρέπει να υπερθερμαίνεται, γιατί είναι δυνατόν να καούν ορισμένα συστατικά της, οπότε χάνει την πλαστικότητα και την κολλώδη ιδιότητά της.
Κατά την τοποθέτησή της μέσα στην κοιλότητα, θα πρέπει να συμπιέζεται με κρύο εργαλείο, για να μην προσκολλάται επάνω του, ενώ η επίστρωση στα χείλη της κοιλότητας θα πρέπει να γίνεται με θερμά εργαλεία.
Η γουταπέρκα έχει ιξωδοελαστική συμπεριφορά, η οποία επηρεάζεται πολύ από τον ρυθμό φόρτισης. Έτσι, αν η εφαρμοζόμενη δύναμη είναι μικρής χρονικής διάρκειας, η συμπεριφορά είναι ελαστική.

Για αυτό, προκειμένου να επιτευχθεί καλή προσαρμογή του υλικού στα τοιχώματα του δοντιού, θα πρέπει να ασκείται πίεση μεγάλης διάρκειας.

20.1. Ιδιότητες

Σαν υλικό για χρήση μέσα στο στόμα, η γουταπέρκα παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, δεν μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί σαν μόνιμο υλικό αποκατάστασης.
Με θέρμανση μαλακώνει και καθώς είναι σε πλαστική κατάσταση κατεργάζεται και μορφοποιείται εύκολα με κρύα εργαλεία. Η γουταπέρκα γίνεται πλαστική όταν θερμανθεί, ενώ μετά την απόψυξή της στο στόμα μετατρέπεται σε ημιστερεή μάζα, η οποία έχει σχετικά καλή αντοχή.
Η αντοχή της στις δυνάμεις της μάσησης δεν είναι μεγάλη, ενώ κατά την απόψυξή της συστέλλεται, οπότε και αποκολλάται από τα τοιχώματα του δοντιού, δημιουργώντας περιεμφρακτικό χώρο.
Επειδή είναι ημιστερεή μάζα, υποχωρεί στις πιέσεις που δέχεται κατά τη μάσηση, οπότε είναι δυνατό να προκαλέσει πόνο ή και θραύση των τοιχωμάτων του δοντιού, ειδικά αν αυτό είναι θεραπευμένο και η αδαμαντίνη δεν υποβαστάζεται από υγιή οδοντίνη.
Είναι δυσθερμαγωγός ουσία και δεν ερεθίζει τους μαλθακούς ιστούς, ενώ παράλληλα εμφανίζει αντοχή στο στοματικό περιβάλλον.
Η παραμονή της στο στόμα για μακρύ χρονικό διάστημα θα πρέπει να αποφεύγεται, γιατί το υλικό αποκτά πόρους, γεγονός το οποίο αν συνδυαστεί με το ότι δεν μπορεί να γυαλιστεί η επιφάνειά της, είναι δυνατό να δημιουργήσει προβλήματα, εξαιτίας της συσσώρευσης οδοντικής πλάκας.
Η πόρωση της γουταπέρκας μέσα στο στόμα οφείλεται στην επίδραση του παραγόμενου υδρόθειου, κατά την αποσύνθεση των οργανικών υπολειμμάτων των τροφών και έχει επίδραση στη μηχανική συμπεριφορά της, με αποτέλεσμα να γίνεται σκληρή και εύθρυπτη.

21. Αμάλγαμα

Αμάλγαμα, στην οδοντιατρική, ονομάζεται το κράμα του υδράργυρου με άλλο ή άλλα μέταλλα και χαρακτηρίζει το τελικό προϊόν και όχι, όπως εσφαλμένα συνηθίζεται, τη σκόνη του κράματος. Ανάλογα με το κύριο συστατικό του, ονομάζεται αμάλγαμα αργύρου, χαλκού, χρυσού κ.λπ.

Η όλη διαδικασία της ένωσης του υδραργύρου με τα μέταλλα, η οποία οφείλεται στη διάλυση των μετάλλων από τον υδράργυρο, ονομάζεται αμαλγάμωση.

Για την παρασκευή του αμαλγάματος αναμιγνύεται η σκόνη του κράματος με υδράργυρο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός εύπλαστου υλικού, το οποίο προσφέρει τις υπηρεσίες του στην οδοντιατρική πάνω από 150 χρόνια.

Η πρώτη ποσοτική τυποποίηση, που έγινε από την A.D.A. (Αμερικανική Οδοντιατρική Ομοσπονδία), με την προδιαγραφή No1, είναι αυτή του πίνακα 21.1.

Αν η σύνθεση των κραμάτων των αμαλγαμάτων βρίσκεται στο όριο των τιμών του πίνακα 21.1, τότε αυτά ονομάζονται κοινά ή συμβατικά ή χαμηλής περιεκτικότητας σε χαλκό. Σήμερα, η καθιέρωση των νέων κραμάτων, τα οποία χαρακτηρίζονται σαν μεγάλης περιεκτικότητας σε χαλκό, είχε σαν αποτέλεσμα την τροποποίηση των προδιαγραφών που αφορούν τη σύνθεσή τους και τη δημιουργία νέων, όπως φαίνεται στον πίνακα 21.2.

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα, ο άργυρος και ο κασσίτερος αποτελούν τα κύρια συστατικά του οδοντιατρικού αμαλγάματος.

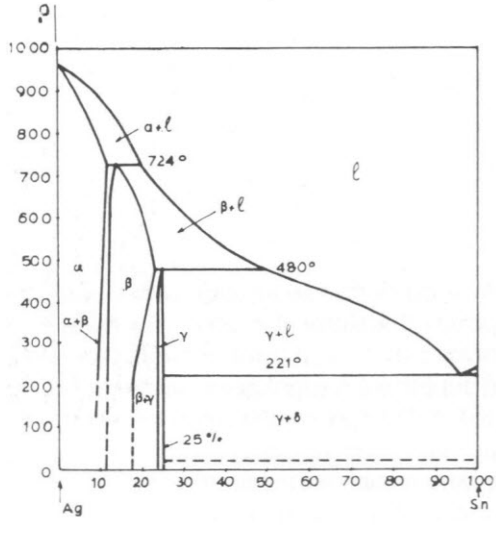
Στο διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων του συστήματος Ag-Sn (Εικ. 21.1.) διακρίνεται η δημιουργία των διαφόρων φάσεων. Η φάση -α (Ag-Sn), η οποία είναι στερεό διάλυμα του κασσίτερου στον άργυρο, με κρυσταλλική δομή αργύρου, δηλαδή χω-

Πίνακας 21.1. Σύνθεση κράματος συμβατικού ή κοινού αμαλγάματος.

Στοιχείο	Αναλογία %	
Άργυρος	65	ελάχιστο
Κασσίτερος	29	μέγιστο
Χαλκός	6	μέγιστο
Ψευδάργυρος	2	μέγιστο
Υδράργυρος	3	μέγιστο

Πίνακας 21.2. Σύνθεση κράματος αμαλγάματος μεγάλης περιεκτικότητας σε χαλκό.

Στοιχείο	Αναλογία %	
Άργυρος	40	ελάχιστο
Κασσίτερος	35	μέγιστο
Χαλκός	35	μέγιστο
Ψευδάργυρος	2	μέγιστο
Υδράργυρος	3	μέγιστο



Εικ. 21.1. Διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων του κράματος αργύρου-κασσιτέρου.

ροκεντρωμένου κυβικού τύπου, δημιουργείται όταν η περιεκτικότητα σε κασσίτερο είναι κάτω από 14%. Η φάση -γ, η οποία σχηματίζεται σε θερμοκρασία κάτω από τους 480°C, όταν ο κασσίτερος περιέχεται σε ποσοστό 25%, είναι μια ενδιάμεση φάση, με σύνθεση Ag_3Sn και κρυσταλλική δομή κατ' άλλους εξαγωνικής συσσωμάτωσης και κατ' άλλους ορθορομβική. Η φάση αυτή, η οποία είναι μια μεσομεταλλική ένωση, αποτελεί την κύρια φάση των οδοντιατρικών αμαλγαμάτων.

Μεταξύ των φάσεων -α και -γ υπάρχει η φάση -β, η οποία σχηματίζεται όταν η περιεκτικότητα σε κασσίτερο είναι μεταξύ 14 και 25%. Η φάση -β έχει την ίδια δομή με τη φάση -γ.

Τα οδοντιατρικά αμαλγάματα, εκτός από τον άργυρο και τον κασσίτερο, περιέχουν χαλκό και ψευδάργυρο. Ο ψευδάργυρος προστίθεται στα αμαλγάματα γιατί βοηθάει στην καθαρότητα του κράματος, την ώρα της τήξης των διαφόρων μετάλλων, δρώντας σαν αποξειδωτική ουσία. Από την άλλη μεριά ο ψευδάργυρος, που σπάνια υπερβαίνει σε ποσοστό το 2%, είναι υπεύθυνος για τη διαστολή του αμαλγάματος μετά τη σκλήρυνση, όταν η συμπύκνωση γίνει με την παρουσία υγρασίας.

Ο κασσίτερος προστίθεται, γιατί μειώνει τη διαστολή και διευκολύνει την αμαλγάμωση, αλλά παράλληλα φαίνεται ότι μειώνει την αντοχή του αμαλγάματος αργύρου, καθώς και το χρόνο πήξης του.

Ο χαλκός, ο οποίος στα συμβατικά αμαλγάματα περιέχεται σε μικρές ποσότητες (μέχρι 6%) αυξάνει, σε συνδυασμό με τον άργυρο, τη διαστολή, την αντοχή και τη σκληρότητα του υλικού. Στα τριμερή κράματα Ag-Sn-Cu και για περιεκτικότητες μέχρι 2,5%, ο χαλκός βρίσκεται διαλυμένος μέσα στις φάσεις -β και -γ του συστήματος Ag-Sn, χωρίς να δημιουργεί νέες φάσεις. Πάνω όμως από ποσοστό 2,5%, εμφανίζονται οι ενδιάμεσες φάσεις -ε και -η, οι οποίες είναι ηλεκτρονιακές ενώσεις, με σύνθεση Cu_3Sn και Cu_6Sn_5 αντίστοιχα και δομή εξαγωνικής συσσωμάτωσης.

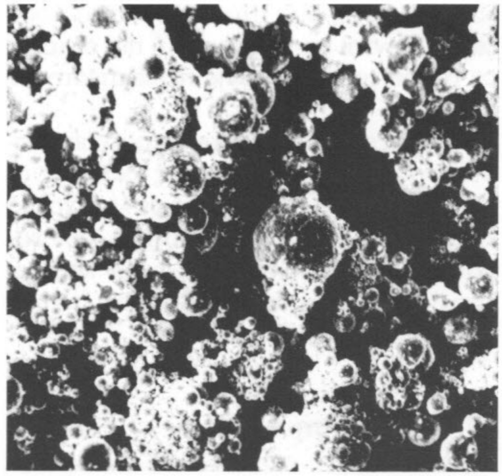
Τα κράματα ορισμένων αμαλγαμάτων περιέχουν και μικρό ποσοστό υδράργυρου (μέχρι 3%), προκειμένου να αμαλγαματοποιούνται πιο γρήγορα.

Ο υδράργυρος αποτελεί το απαραίτητο στοιχείο, με το οποίο πρέπει να αναμιχθεί το κατάλληλο κράμα, για την παρασκευή του οδοντιατρικού αμαλγάματος. Η δημιουργία του κράματος του αμαλγάματος, γίνεται με ανάμιξη και λειώσιμο των στοιχείων που το αποτελούν και στη συνέχεια, μετά από ορισμένες κατεργασίες, το κράμα αυτό γίνεται σκόνη, με μέγεθος κόκκων γύρω στα 120 μm.

Ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων τους, τα αμαλγάματα χωρίζονται σε αδρόκοκκα, λεπτόκοκκα και υπερλεπτόκοκκα, ενώ ανάλογα με το σχήμα των κόκκων τους σε μορφή ρινισμάτων (Εικ. 21.2.), σφαιρικά (Εικ. 21.3.) και σφαιροειδή. Πολλά αμαλγάματα έχουν κόκκους, οι οποίοι αποτελούν συνδυασμό των μορφών των κόκκων που αναφέρθηκαν. Τα τελευταία χρόνια, έχουν επικρατήσει τα λεπτόκοκκα κράματα αργύρου, δεδομένου ότι πλεονεκτούν έναντι των άλλων.

Τα μεγάλης περιεκτικότητας σε χαλκό κράματα εν διασπορά Ag-Sn και Ag-Cu, αποτελούνται από κόκκους σε μορφή ρινισμάτων κοινού κράματος (Ag-Sn) και σφαιρικούς ευτηκτικούς κόκκους Ag-Cu (Εικ. 21.4.).

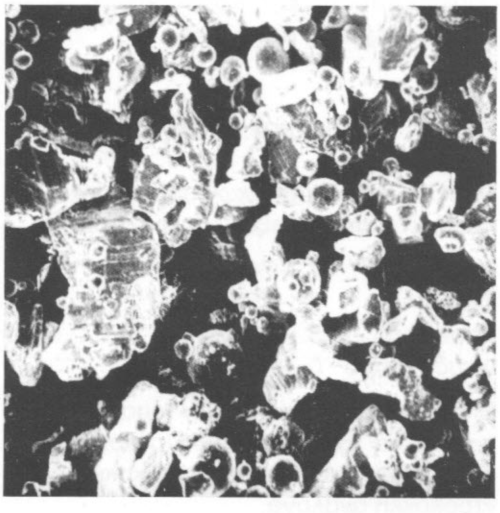
Το μέγεθος και η μορφή των κόκκων επηρεάζουν τις ιδιότητες των αμαλγαμάτων. Έτσι, τα λεπτόκοκκα αμαλγάματα με μικρή περιεκτικότητα σε χαλκό έχουν καλύτερη αντοχή στη θλίψη, τον εφελκυσμό και μικρή διαστολή πήξης, σε σχέση με τα αδρόκοκ-



Εικ. 21.3. Κράμα αργύρου σφαιρικό (Βουγιουκλάκης.)



Εικ. 21.2. Κράμα αργύρου με μορφή ρινισμάτων. (Βουγιουκλάκης).



Εικ. 21.4. Κράμα αργύρου τύπου «εν διασπορά» μεγάλης περιεκτικότητας σε χαλκό. (Βουγιουκλάκης).

κα, ενώ υστερούν στο ότι τα όριά τους διαβρώνονται και σπάνε πολύ πιο εύκολα, σε σχέση με τα μεγάλης περιεκτικότητας σε χαλκό.
Τα υπερλεπτόκοκκα έχουν μικρότερη πλαστικότητα και λιγότερο καλές ιδιότητες από τα άλλα, ενώ τα σφαιρικά με λίγο χαλκό έχουν μεγαλύτερη πλαστικότητα, δεν εμφανίζουν πολλούς πόρους, έχουν καλή αντοχή στη θλίψη και μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση.

21.1. Σύνθεση

Τα οδοντιατρικά αμαλγάματα χωρίζονται, ανάλογα με τη σύνθεσή τους, σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

1. Τα συμβατικά αμαλγάματα, τα οποία περιέχουν χαλκό σε ποσοστό μικρότερο από 6%.

2. Τα αμαλγάματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε χαλκό, τα οποία συχνά ονομάζονται και αμαλγάματα χωρίς γ_2-φάση και τα οποία περιέχουν χαλκό μέχρι 30%.

21.1.1. Συμβατικά αμαλγάματα

Η σκόνη των συμβατικών αμαλγαμάτων αποτελείται από τα εξής κυρίως στοιχεία:

Άργυρο	67 – 74%
Χαλκό	0 – 6%
Κασσίτερο	25 – 27%
Ψευδάργυρο	0 – 2%

Η σκόνη των συμβατικών αμαλγαμάτων μπορεί να έχει τη μορφή ρινισμάτων ή σφαιριδίων και να είναι λεπτόκοκκη ή χοντρόκοκκη ανάλογα.
Το κύριο χαρακτηριστικό των συμβατικών αμαλγαμάτων είναι, ότι το τελικό προϊόν εμπεριέχει τη γ_2-φάση (Sn_8-Hg).

21.1.2. Κράματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε χαλκό

Στα κράματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε χαλκό ανήκουν:

α) Τα μικτά κράματα ή κράματα σε διασπορά, τα οποία αποτελούνται από ρινίσματα συμβατικού αμαλγάματος και από σφαιρικούς κόκκους ενός ευτηκτικού κράματος αργύρου-χαλκού (περίπου 70% Ag και 30% Cu), σε αναλογία 2 προς 1.

β) Τα κράματα μονής σύνθεσης, στα οποία τα συστατικά λειώνονται μαζί και κατόπιν διαμορφώνονται σε σφαιρίδια ή λεπτόκοκκα ρινίσματα. Η σύσταση αυτών των κραμάτων είναι περίπου: άργυρος 60%, κασσίτερος 27%, χαλκός 13 - 30%.

Κοινό χαρακτηριστικό των αμαλγαμάτων με μεγάλη περιεκτικότητα σε χαλκό, είναι η εξάλειψη από το σκληρυμένο αμάλγαμα της γ_2-φάσης. Περιέχεται όμως, αντ' αυτής, η η΄-φάση (Cu_6Sn_5), η οποία είναι πολύ πιο ανθεκτική στη διάβρωση από τη γ_2-φάση. Επιπλέον, η η΄-φάση δεν προκαλεί, ακόμη και στην περίπτωση διάβρωσης, διαστολή και διεύρυνση του περιεμφρακτικού χώρου.

21.2. Αμαλγάμωση

Κατά την ανάμιξη της σκόνης του κράματος με τον υδράργυρο, ο υδράργυρος διαχέεται ανάμεσα στους κόκκους του κράματος και προσβάλλει την εξωτερική τους επιφάνεια, σχηματίζοντας ενώσεις με τα στοιχεία του κράματος (μετασχηματισμός φάσεων). Η αντίδραση μεταξύ κράματος και υδραργύρου, για τη δημιουργία του αμαλγάματος, είναι πολύπλοκη και ονομάζεται αμαλγάμωση. Η τελική μάζα του σκληρυμένου αμαλγάματος, αποτελείται από τους αρχικούς κόκκους του κράματος,

οι οποίοι περιβάλλονται από τις νέες φάσεις που δημιουργήθηκαν κατά την αμαλγάμωση.

Η αντίδραση του αμαλγάματος είναι διαφορετική στα συμβατικά αμαλγάματα, απ' ότι στα αμαλγάματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε χαλκό.

Στα συμβατικά αμαλγάματα, η διαδικασία της αμαλγάμωσης έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία δύο τουλάχιστον φάσεων.

- Της φάσης Ag_2-Hg_3, η οποία έχει χωροκεντρωμένη κυβική δομή και ονομάζεται γ_1-φάση και
- Της φάσης Sn_8-Hg, η οποία έχει εξαγωνική δομή και ονομάζεται γ_2-φάση.

Αυτό οφείλεται στη μικρότερη διαλυτότητα του άργυρου στον υδράργυρο (0,035%), σε σχέση με εκείνη του κασσίτερου που είναι 0,6%.

Όσο οι κρύσταλλοι των φάσων γ_1 και γ_2 μεγαλώνουν, καταναλώνοντας υδράργυρο, μειώνεται και η ταχύτητα της δημιουργίας νέων, ενώ παράλληλα το αμάλγαμα σκληραίνει. Η αντίδραση σταματάει, όταν όλος ο υδράργυρος καταναλωθεί, οπότε δεν υπάρχει άλλος για να διαλύσει τους κόκκους του κράματος. Τα ρινίσματα (κόκκοι) του κράματος, τα οποία δε διαλύθηκαν από τον υδράργυρο, είναι εγκλωβισμένα μέσα σε συμπαγείς κρυστάλλους της γ_1 και γ_2 φάσης.

Σε απλουστευμένη μορφή, η αντίδραση έχει ως εξής:

$$\underset{\gamma}{8Ag_3Sn} + \underset{Hg}{33Hg} \longrightarrow$$

$$\underset{\gamma_1}{8Ag_3Hg_4} + \underset{\gamma_2}{Sn_8Hg} + \underset{\gamma}{Ag_3Sn} \text{ (δεν αντιδρά)}$$

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, απαιτούνται 2g υδράργυρου ανά 9g γ-φάσης, ώστε να δεσμευτεί όλη η γ-φάση. Επειδή, όμως, ο οδοντίατρος χρησιμοποιεί περίπου 1g Hg ανά 1g σκόνης, παραμένει αδέσμευτη μια ποσότητα της γ-φάσης.

Η γ_2 φάση (Sn_8Hg) είναι αυτή που διαβρώνεται ευκολότερα και προσδιορίζει το διαβρωτικό δυναμικό του αμαλγάματος, ενώ αποτελεί ταυτόχρονα και την πιο αδύναμη μηχανικά φάση, λόγω της μικρής σκληρότητας που έχει.

Οι φάσεις -γ, οι οποίες προέρχονται από την αντίδραση του υδράργυρου με τον άργυρο και τον κασσίτερο, σχηματίζονται μετά από κρυστάλλωση και είναι μεσομεταλλικές κρυσταλλικές φάσεις.

Στα κράματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε χαλκό, η διαφορά βρίσκεται στην έλλειψη της γ_2 φάσης, καθώς και στο ότι η σκλήρυνση του αμαλγάματος δε σημαίνει και αναστολή των αντιδράσεων, οι οποίες συνεχίζονται για αρκετό χρόνο.

Όταν το κράμα αναμιχθεί με Hg, συμβαίνει στα κράματα αυτά η εξής αντίδραση:

$$\underset{\gamma}{3Ag_3Sn} + \underset{\varepsilon}{2Cu_3Sn} + 12Hg \longrightarrow$$

$$\underset{\gamma_1}{3Ag_3Hg_4} + \underset{\eta'}{Cu_6Sn_5} + \underset{\gamma}{Ag_3Sn}$$

Η απουσία της γ_2-φάσης οφείλεται στο γεγονός, ότι ο κασσίτερος εμφανίζει μεγαλύτερη τάση να ενωθεί με το χαλκό, για το σχηματισμό της η'-φάσης, παρά με τον υδράργυρο για το σχηματισμό της γ_2-φάσης. Αυτό γίνεται περισσότερο φανερό, όταν η ποσότητα του χαλκού δεν επαρκεί (είναι μικρή), οπότε έχουμε σχηματισμό της γ_2-φάσης.

Η γ_2-φάση, η οποία είναι μεσομεταλλική ένωση, πιστεύεται ότι επηρεάζει δυσμενώς όλες τις ιδιότητες των αμαλγαμάτων και κυρίως την αντοχή στη διάβρωση, καθώς και την αντοχή των εμφράξεων στα όρια των κοιλοτήτων.

Η αμαλγάμωση του κράματος αργύρου-

κασσιτέρου, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων, η σύνθεση και η επιφανειακή τους ενέργεια, η οποία μπορεί να ελαττωθεί ή να αυξηθεί, ανάλογα με την οξείδωση την οποία αυτά έχουν υποστεί. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν την ποσότητα του υδράργυρου, που θα χρειαστεί για την αμαλγάμωση. Έτσι, στα χοντρόκοκκα αμαλγάματα χρειάζεται περισσότερος υδράργυρος, από ότι στα λεπτόκοκκα ή στα σφαιρικά.

Η ποσότητα του υδράργυρου που χρησιμοποιείται για την αμαλγάμωση, είναι καθοριστική για τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Αν η ποσότητα είναι μικρή, τότε το αμάλγαμα θα έχει πολλούς πόρους και μικρή πλαστικότητα. Αν η ποσότητα του αρχικού υδράργυρου είναι μεγάλη, εμφανίζεται αύξηση της πλαστικότητας, αύξηση του χρόνου πήξης, ελάττωση της αντοχής και αύξηση της διαστολής του αμαλγάματος.

21.3. Ιδιότητες

Η μακροχρόνια παραμονή στη στοματική κοιλότητα των εμφράξεων με αμάλγαμα, εξαρτάται εκτός των άλλων και από ορισμένες ιδιότητες του υλικού.

Η παρατηρούμενη αλλαγή των διαστάσεων, κατά και μετά την σκλήρυνσή του, οι μηχανικές του ιδιότητες και ο ερπυσμός που εμφανίζει το αμάλγαμα, είναι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν τη συμπεριφορά του στη στοματική κοιλότητα.

Όλες οι ιδιότητες των αμαλγαμάτων επηρεάζονται, εκτός από τη σύνθεση και από το μέγεθος των μορίων (κόκκων) του κράματος, την τελική περιεκτικότητα σε υδράργυρο, το χρόνο μίξης της σκόνης με τον υδράργυρο και τέλος από το βαθμό συμπύκνωσης του υλικού.

21.3.1. Μεταβολή διαστάσεων

Κατά την πήξη του αμαλγάματος εμφανίζεται αρχικά μια συστολή, η οποία οφείλεται στην προσρόφηση του υδράργυρου από τους κόκκους του Ag_3Sn, οπότε οι κόκκοι αυτοί ελαττώνονται, με αποτέλεσμα ο τελικός όγκος τους να είναι μικρότερος από τον αρχικό. Στη συνέχεια εμφανίζεται διαστολή, η οποία οφείλεται στη μεγέθυνση των κόκκων, εξαιτίας της αμαλγάμωσης, οπότε οι κόκκοι σπρώχνουν τους διπλανούς τους, όσο το αμάλγαμα έχει πλαστικότητα.

Η μεταβολή των διαστάσεων, εξαρτάται από την αρχική περιεκτικότητα σε υδράργυρο, από το χρόνο της ανάμιξης, από τη δύναμη συμπίεσης κατά τη διάρκεια της εργασίας, από το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων και τέλος από την ύπαρξη ή όχι υγρασίας κατά τη συμπύκνωση του αμαλγάματος.

Όταν ο υδράργυρος βρίσκεται σε μεγαλύτερη από την προβλεπόμενη αναλογία, τότε η διαστολή του αμαλγάματος αυξάνεται σημαντικά.

Αν ο τρόπος ανάμιξης είναι διαφορετικός κάθε φορά, τότε θα εμφανιστεί και διαφορετική συστολή ή διαστολή στο αμάλγαμα. Έτσι, η ανάμιξη για μικρό χρονικό διάστημα, δίνει αμάλγαμα με μικρή πλαστικότητα, πολλούς πόρους, μειωμένη αντοχή στη θλίψη και έντονη διαστολή. Αντίθετα, μεγάλος χρόνος ανάμιξης εξασφαλίζει καλή πλαστικότητα, λίγους πόρους και συστολή του υλικού. Σήμερα χρησιμοποιούνται μηχανήματα, τα οποία εξασφαλίζουν τις ίδιες συνθήκες ανάμιξης, εκτός από το χρόνο, ο οποίος μπορεί να επιλέγεται κατά περίπτωση.

Η επίδραση του χρόνου ανάμιξης στις ιδιότητες και τη διαστολή του αμαλγάματος, εξηγείται από το γεγονός, ότι η αυξημένη

διάρκεια μίξης βοηθά στην καλύτερη διάχυση του υδράργυρου μεταξύ των κόκκων του κράματος, επειδή η συνεχής ανάμιξη απομακρύνει τις ήδη αμαλγαματοποιημένες περιοχές, βοηθώντας στη μεγαλύτερη «κατανάλωση» μορίων Ag_3Sn από τον υδράργυρο.

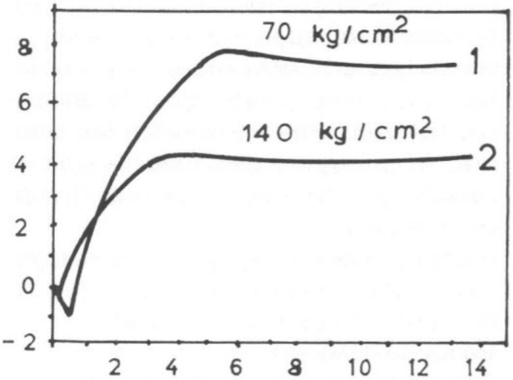
Η συμπύκνωση του αμαλγάματος, γίνεται με το στοιβαγμό ποσοτήτων του υλικού μέσα στην κοιλότητα του δοντιού. Όσο μεγαλύτερη είναι η δύναμη συμπίεσης του αμαλγάματος μέσα στην κοιλότητα, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα υδράργυρου απομακρύνεται, με αποτέλεσμα, εκτός των άλλων, να εκδηλώνεται μικρότερη διαστολή του υλικού (Εικ. 21.5.).

Τα λεπτόκοκκα αμαλγάματα έχουν μικρή διαστολή, σε σχέση με τα αδρόκοκκα, γιατί σχηματίζουν ευκολότερα τη φάση-γ_1.

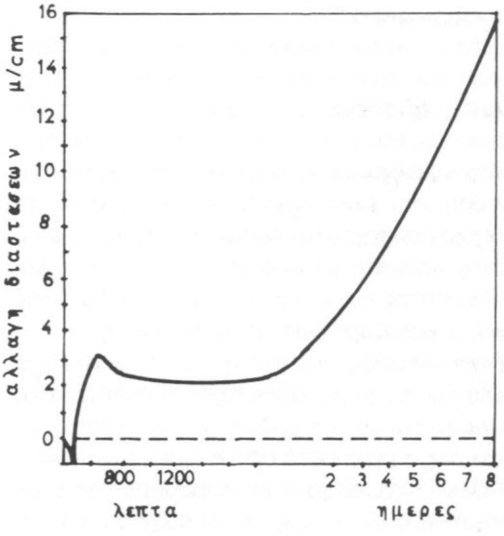
Αν κατά τη φάση της συμπύκνωσης, εγκλωβιστεί υγρασία στη μάζα του υλικού, παρατηρείται αύξηση των διαστάσεών του (Εικ. 21.6.), η οποία είναι δυνατόν να φτάσει τα 400 μm (4% κ.ο.).

Η διαστολή αυτή είναι εντονότερη στα αμαλγάματα τα οποία περιέχουν ψευδάργυρο και οφείλεται στην τάση του ψευδάργυρου να προσροφά οξυγόνο, οπότε το νερό διασπάται, απελευθερώνεται υδρογόνο και εμφανίζεται διαστολή. Η διαστολή αυτή ονομάζεται όψιμη, ή δευτερογενής διαστολή. Η όψιμη διαστολή, η οποία συνήθως ξεπερνάει τα όρια (20μm/cm), είναι πιθανόν να προκαλέσει πολφικό πόνο ή κάταγμα των δοντιών, εξαιτίας των τάσεων οι οποίες συσσωρεύονται μέσα στη μάζα του αμαλγάματος.

Σήμερα, τα περισσότερα αμαλγάματα δε διαστέλλονται, αλλά εμφανίζουν μικρή συστολή, που και αυτή δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 20 μm/cm, επειδή είναι δυνατόν να παρατηρηθεί ανάπτυξη δευτερογενούς τερηδόνας στα όρια της κοιλότητας. Η συστολή των σύγχρονων αμαλγαμάτων, οφείλεται στο μικρό μέγεθος των κόκκων και την ως εκ τούτου μικρότερη αναλογία υδράργυρου.



Εικ. 21.5. Η επίδραση της συμπίεσης κατά το στοιβαγμό, στη διαστολή του αμαλγάματος.



Εικ. 21.6. Η επίδραση της υγρασίας κατά τη διάρκεια του στοιβαγμού, στη διαστολή του αμαλγάματος. Η συνεχής γραμμή αφορά αμάλγαμα που προσβλήθηκε από υγρασία, ενώ η διακεκομμένη αμάλγαμα που συμπυκνώθηκε σε στεγνό περιβάλλον.

21.3.2. Αντοχή

Με τον όρο αυτό, εκφράζεται η αντοχή του αμαλγάματος στις δυνάμεις της μάσησης. Διακρίνεται η πρώϊμη αντοχή, η οποία αφορά την ικανότητα του αμαλγάματος να αντέχει στις μασητικές καταπονήσεις, τις πρώτες ώρες μετά την αμαλγάμωση και η αντοχή μετά τη σκλήρυνση. Τα μεγάλης περιεκτικότητας σε χαλκό αμαλγάματα, έχουν πρώϊμη αντοχή μεγαλύτερη από τα συμβατικά, καθώς και μεγαλύτερη αντοχή μετά τη σκλήρυνση.

Το αμάλγαμα έχει διαφορετική αντοχή στη θλίψη και τον εφελκυσμό. Ενώ στις εφελκυστικές τάσεις αντέχει μέχρι 8.000 psi (500 Kg/cm^2), στη θλίψη έχει αντοχή που φθάνει τις 40 - 50.000 psi (2.500 Kg/cm^2). Έτσι εξηγείται και το σπάσιμο των σφραγισμάτων από αμάλγαμα στις ομορομασητικές κοιλότητες, όπου αναπτύσσονται τάσεις εφελκυσμού κατά τη μάσηση.

Η πλαστικότητα του κρυσταλλωμένου αμαλγάματος είναι μικρή και το υλικό σπάει σε τιμές, οι οποίες αντιστοιχούν περίπου στο όριο της ελαστικότητάς του. Η πλαστικότητα του αμαλγάματος πριν από την κρυστάλλωσή του είναι αρκετά καλή, γεγονός το οποίο βοηθάει στην προσαρμογή του υλικού στην κοιλότητα του δοντιού. Το μέτρο ελαστικότητας είναι ίδιο με αυτό της οδοντίνης και μεγαλύτερο από της αδαμαντίνης.

Από πλευράς σκληρότητας, το αμάλγαμα φθάνει τις 90 μονάδες KHN. Η σκληρότητα αυξάνεται με το χρόνο, για να φτάσει το ανώτερο όριο μετά από 8 ώρες περίπου.

Γενικά το αμάλγαμα είναι ψαθυρό υλικό, με ιδιότητες οι οποίες επηρεάζονται από τη σύνθεση των κραμάτων τα οποία το αποτελούν, από τις φάσεις που δημιουργούνται τόσο κατά την κραματοποίηση, όσο και κατά την αμαλγάμωση και από τους χειρισμούς κατά τη διάρκεια της εργασίας.

21.3.3. Ερπυσμός

Ο ερπυσμός του αμαλγάματος φαίνεται ότι έχει σχέση με τη μετατόπιση των ορίων των κόκκων της γ_1-φάσης.

Έχει βρεθεί, ότι ο βαθμός ερπυσμού είναι τόσο μεγαλύτερος, όσο μεγαλύτερος είναι ο σχετικός όγκος της γ_1-φάσης. Έτσι, καθώς τα όρια της γ_1-φάσης παραμορφώνονται, η γ_2-φάση εξαιτίας του μεγαλύτερου βαθμού ερπυσμού της, μεταβάλλει το σχήμα της, με αποτέλεσμα τη μετατόπιση της γ_1-φάσης.

Ο ερπυσμός του αμαλγάματος είναι μεγαλύτερος στα μειωμένης περιεκτικότητας σε χαλκό, από εκείνα με μεγάλη περιεκτικότητα. Αυτό, πιθανό, να οφείλεται στην απουσία της γ_2-φάσης και στην παρεμπόδιση των ορίων των κόκκων της γ_1-φάσης, εξαιτίας της ύπαρξης της φάσης χαλκούκασσιτέρου.

21.4. Η τοξική επίδραση του αμαλγάματος στον ανθρώπινο οργανισμό

Ο υδράργυρος – ο οποίος αποτελεί απαραίτητο συστατικό του αμαλγάματος – και οι ενώσεις του εμφανίζονται στη φύση με ποικιλία μορφών, αλλά κυρίως με τη μορφή του ορυκτού κιννάβαρι (HgS). Σε ορισμένες περιοχές, όπως το Almaden της Ισπανίας, τα πετρώματα είναι τόσο πλούσια σε υδράργυρο, που εμφανίζεται και με τη μορφή σταγόνων.

Η ετήσια παραγωγή υδράργυρου ανέρχεται σε 10.000 τόννους περίπου και το 40% από αυτή την ποσότητα λαμβάνεται από τη Μεσόγειο θάλασσα.

Όλες οι ενώσεις του υδράργυρου είναι τοξικές, ενώ ο μεταλλικός υδράργυρος θεωρείται, σε σύγκριση με τις άλλες μορφές

υδράργυρου, ο λιγότερο τοξικός. Πιστεύεται, ότι το στοιχείο υδράργυρος πρέπει πρώτα να μετατραπεί σε ιόν, για να δράσει στη συνέχεια τοξικά. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος επιβάρυνσης του ανθρώπινου οργανισμού με υδράργυρο στην οδοντιατρική, είναι η εισπνοή των ατμών του υδράργυρου.

Η πιο επικίνδυνη δράση του στον ανθρώπινο οργανισμό, είναι η χρόνια μορφή δηλητηρίασης τόσο από τις ανόργανες, όσο και από τις οργανικές ενώσεις του. Τα συμπτώματα από μια δηλητηρίαση με υδράργυρο, εμφανίζονται μετά από μερικές εβδομάδες ή και μακρύτερο χρονικό διάστημα. Ο ασθενής εμφανίζεται ευερέθιστος, χάνει τη δυνατότητα συγκέντρωσης, είναι αναποφάσιστος, φοβισμένος και καταπιεσμένος. Παραπονιέται για πονοκεφάλους, εξάντληση, αδυναμία και υποφέρει από απώλεια μνήμης, αϋπνία ή απάθεια. Μπορεί, επίσης, να εμφανίσει ελαφρό τρέμουλο των χεριών, του κεφαλιού, των χειλέων ή της γνάθου.

Ο γραφικός χαρακτήρας γίνεται ανακριβής, με παράλειψη συλλαβών ή και μη αναγνώσιμος. Επίσης, δεν είναι σπάνια συμπτώματα παθήσεων των νεφρών, χρόνια ρινική καταρροή και ρινορραγίες. Έχουν επίσης αναφερθεί, περιπτώσεις διαφόρων οφθαλμικών παθήσεων.

Η χρησιμοποίηση του υδράργυρου για την κατασκευή των οδοντιατρικών αμαλγαμάτων, γεννά το ερώτημα: Απελευθερώνεται υδράργυρος από τα αμαλγάματα που υπάρχουν στο στόμα και πόσος; Οι συζητήσεις γύρω από το παραπάνω ερώτημα, απασχολούν τόσο τους ίδιους τους οδοντογιατρούς και το προσωπικό του ιατρείου, όσο και τους ασθενείς και οι διάφορες απόψεις γύρω από την τοξικότητα των αμαλγαμάτων δε συμφωνούν πάντοτε.

Τελευταία, έγινε στη χώρα μας ένα συμπόσιο, με μοναδικό θέμα: «Το οδοντιατρικό αμάλγαμα». Τα συμπεράσματα του συμποσίου αυτού, νομίζουμε ότι απηχούν, με τη μεγαλύτερη αντικειμενικότητα, τις σημερινές απόψεις γύρω από την πιθανή τοξική επίδραση των αμαλγαμάτων στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα συμπεράσματα αυτά είναι:

1. Η εξέλιξη της σύνθεσης του οδοντιατρικού αμαλγάματος, δείχνει μια τάση μείωσης της αναλογίας του αντιδρώντος με το κράμα υδράργυρου (χρησιμοποίηση μικτών ή σφαιρικών κραμάτων), τάση εκμηδένισης των παραγόμενων με την αμαλγάμωση εύκολα διαβρωνόμενων φάσεων (γ_2-φάση), τάση προσθήκης στοιχείων που εμποδίζουν την ελευθέρωση του υδράργυρου από την επιφάνεια του υλικού άμεσα ή έμμεσα (σελήνιο, ίνδιο, παλλάδιο), αλλά και τάση πλήρους αντικατάστασης του υδράργυρου με άλλο κατάλληλο στοιχείο (γάλλιο).

2. Δεν υπάρχουν αναφορές για αποδεδειγμένες, συστεμικές τοξικές αντιδράσεις από τον υδράργυρο και τα άλλα στοιχεία του οδοντιατρικού αμαλγάματος. Αν και μικρά ποσά υδράργυρου μπορούν να ελευθερωθούν από την επιφάνεια των αμαλγαμάτων, αυτά δεν είναι σε θέση να προκαλέσουν κάποιας σπουδαιότητας αντιδράσεις.

3. Ο χαλκός και ο ψευδάργυρος είναι δυνητικά περισσότερο κυτταροτοξικά από τον υδράργυρο και η συμβατότητα με τον πολφικό ιστό και το περιοδόντιο θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Όμως, τα στοιχεία αυτά δεν έχουν τη δυνατότητα να ελευθερωθούν και να περάσουν στην κυκλοφορία. Έτσι, η δημιουργία συστεμικών βλαβών δεν πρέπει να μας ανησυχεί.

4. Πολλά από τα στοιχεία του αμαλγάματος θα μπορούσαν, θεωρητικά, να αποτελούν αλλεργιογόνα στοιχεία για συγκεκριμένα άτομα. Παρόλα αυτά, ο υδράργυρος, που φαίνεται να διαθέτει τη μεγαλύτερη ικανό-

τητα για δημιουργία αλλεργικών αντιδράσεων από τα υπόλοιπα στοιχεία, προκαλεί μόλις στο 1% του πληθυσμού πιθανή ευαισθησία.

5. Παρ' όλο ότι, τα διάφορα τεστ ελέγχου των συγκεντρώσεων των στοιχείων και ιδιαίτερα του αμαλγάματος στο αίμα και στα ούρα, είναι αξιόπιστα, μόνο ο περιοδικός έλεγχος μπορεί να αποδείξει την αυξημένη έκθεση του ατόμου στον υδράργυρο. Τέτοια τεστ δεν είναι απαραίτητα και δεν πρέπει να προτείνονται για τον πληθυσμό, αφού η συσχέτισή τους με τα αμαλγάματα δεν τεκμηριώνεται.

6. Το προσωπικό των ιατρείων, εφόσον χρησιμοποιεί υδράργυρο, θα πρέπει να τον χειρίζεται όπως ταιριάζει σ' ένα τέτοιο υλικό, ακολουθώντας όλους τους κανόνες που έχουν τεθεί για την ασφαλή χρήση του.

7. Το σημαντικότερο ίσως πρόβλημα από την χρήση του υδράργυρου, είναι η προστασία του περιβάλλοντος, μια και αυτή τη στιγμή στη χώρα μας, αλλά και σε πολλές ανεπτυγμένες χώρες του κόσμου, δεν υπάρχει συγκεκριμένο σχέδιο συγκέντρωσης, μεταφοράς και εξουδετέρωσης των πιθανά τοξικών απόβλητων των ιατρείων και νοσοκομείων.

8. Το οδοντιατρικό αμάλγαμα είναι ένα αποτελεσματικό υλικό έμφραξης των βλαβών που προκαλεί η τερηδόνα στα δόντια, με ανώτερα φυσικά χαρακτηριστικά, διάρκεια, χαμηλό κόστος και ευκολία χρήσης. Η εκτεταμένη αφαίρεσή του, για λόγους πλην των αλλεργικών αντιδράσεων, όχι μόνο δε βασίζεται σε επιστημονικά κριτήρια, αλλά και θέτει σε μεγαλύτερο κίνδυνο τη στοματική και γενική υγεία των ατόμων. Απαιτεί, παρόλα αυτά, μεγαλύτερη προφύλαξη των ατόμων που χειρίζονται τον υδράργυρο και μεγαλύτερη προσοχή από όλους μας στον τρόπο που ο υδράργυρος απομακρύνεται από το ιατρείο μας, για την καλύτερη προστασία του περιβάλλοντος.

9. Αν και η εμπιστοσύνη μας προς το οδοντιατρικό αμάλγαμα δεν έχει μειωθεί, με την προσεκτικότερη και λεπτομερέστερη έρευνα των τελευταίων χρόνων, εν τούτοις το μέλλον του είναι αμφίβολο. Θα πρέπει έτσι, σαν κλινικοί, να προσανατολιζόμαστε σιγά σιγά στον εξοπλισμό μας για τη χρήση και τη βελτίωση των τεχνικών χρήσης άλλων υλικών, που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στη θέση του αμαλγάματος. Έτσι, και στα άλλα υλικά, παράλληλα με τη βελτίωση των φυσικών τους χαρακτηριστικών από τις εταιρείες κατασκευής, θα αυξηθεί η διάρκεια ζωής τους και θα μειωθεί το κόστος τους στα επίπεδα του αμαλγάματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Allan FC, Asgar K and Reyton F.D.: Microstructure of dental amalgam J.Dent. Res. 44: 1002, **1965.**

Asgar K, Sutfin L.: Brittle fracture of dental amalgam J.Dent.Res 44: 977, **1965.**

Council of dental materials and devices: Recommendations in mercury hygiene. J.A.D.A. 92 1217, **1976.**

Council of dental materials, instruments and equipment.: Addendum to American National Standards Institute ADA Specification No 1 for alloy for dental amalgam JADA 100: 246, **1980.**

Farian F, Madan I. Asgar K.: Marginal Leakage of dental amalgam Oper. Dent. 8:11, **1983.**

Guthrow CE, Johnson C.B.: Lawless KB. Corrosion of dental amalgam and its laupouent phases. J.Dent. Res. 46: 1372, **1967.**

Jorgenseu KD.: The mechanism of marginal frac-

ture of amalgam fillings Acfa Odont., Scand. 23: 347, **1965.**

Λαγουβάρδος Π., Λιούμη Ε., Παλαιοκρασσάς Λ., Παπαϊωάννου Γ. και Κρανιάς Ν.: Οδοντιατρικό αμάλγαμα. Συμπόσιο Εταιρείας Σύγχρονης Οδοντιατρικής. Συγχ. Οδοντ. 13: 197-252, **1993.**

Leinfelder KF.: Clinical performance of amalgam with high content of copper Oper. Dent. 5: 125, **1980.**

Phillips Rw, Swartz ML.: Effect of moisture contamination on the compressive strength of amalgam JAPA 49: 436, **1954.**

Sharkar NK, Greener EM.: Absence of γ-phase in amalgam with high copper concentration J.Den.Res. 51: 1511, **1972.**

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

22. Οδοντιατρικές κονίες

Με τον όρο κονίες, στην οδοντιατρική, χαρακτηρίζονται υλικά που χρησιμοποιούνται κυρίως για τη μόνιμη συγκράτηση στα οδοντικά κολοβώματα των προσθετικών κατασκευών. Τα διάφορα είδη κονιών, μπορούν επιπλέον να χρησιμοποιηθούν σαν ουδέτερο στρώμα μεταξύ δοντιού και εμφρακτικού υλικού, καθώς και για προσωρινή συγκόλληση. Όπως είναι φυσικό, για κάθε διαφορετική χρήση απαιτούνται κονίες με διαφορετικές ιδιότητες και γι' αυτό το λόγο υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός κονιών που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική. Οι κονίες αυτές ταξινομούνται, ανάλογα με τη σύνθεσή τους, ως εξής:

α. Κονίες φωσφορικού οξέος
Ψευδαργυροφωσφορικές
Τροποποιημένες ψευδαργυροφωσφορικές
Πυριτιοφωσφορικές
Πυριτικές

β. Κονίες ZnO και ευγενόλης
Απλές
Ενισχυμένες
Εθοξυβενζοϊκές (EBA)

γ. Κονίες πολυακρυλικού οξέος
Πολυκαρβοξυλικές (πολυακρυλικού ψευδαργύρου)
Υαλοϊνομερείς
Κεραμομεταλλικές

δ. Ρητινώδεις κονίες
Ακρυλικής ρητίνης
Κονίες Bis-GMA

Για τον έλεγχο και την αξιολόγηση των κονιών υπάρχουν συγκεκριμένες προδιαγραφές, οι οποίες ελέγχουν:

- Τη σύσταση
- Το χρόνο σκλήρυνσης
- Την αντοχή
- Την αδιαφάνεια (για τις πυριτικές κονίες)
- Το πάχος του στρώματος που παρεμβάλλεται μεταξύ δοντιού και πρόσθεσης
- Τη διαλυτότητα

22.1. Κονίες φωσφορικού οξέος

22.1.1. Ψευδαργυροφωσφορικές κονίες

Οι ψευδαργυροφωσφορικές κονίες χρησιμοποιούνται για τη «συγκόλληση» στεφανών, ενθέτων και γενικά προσθετικών εργασιών. Η χρησιμοποίησή τους σαν ουδέτερο στρώμα έχει περιοριστεί, μετά την εμφάνιση καταλληλότερων υλικών. Φέρονται στο εμπόριο με τη μορφή σκόνης και υγρού και η σύστασή τους αποτελείται:

Σκόνη

- Οξείδιο του ψευδαργύρου (κύριο συστατικό)
- Οξείδιο του μαγνησίου (μέχρι 10%)
- Μικρές ποσότητες άλλων οξειδίων ή μεταλλικών αλάτων (π.χ. φθοριούχων)

Υγρό

Το υγρό είναι υδατικό διάλυμα ορθοφω-

σφορικού οξέος (νερό περίπου 30 - 40%), στο οποίο προστίθεται φωσφορικό αργίλιο ($Al_3(PO_4)_2$) ή φωσφορικός ψευδάργυρος σαν ρυθμιστικός παράγοντας, ο οποίος μειώνει την ταχύτητα της αντίδρασης πήξης και υποβοηθάει στη δημιουργία ομοιογενούς μίγματος. Το νερό έχει σαν σκοπό τη ρύθμιση του ιονισμού του οξέος και ως εκ τούτου τον έλεγχο της ταχύτητας της αντίδρασης. Περισσότερο νερό επιταχύνει την πήξη, ενώ ελάττωσή του επιβραδύνει την αντίδραση.

Για την κατασκευή των ψευδαργυροφωσφορικών κονιών, ψήνεται κόκκινος ορυκτός ψευδάργυρος σε θερμοκρασίες από 1200°C μέχρι 2400°C και στη συνέχεια λειοτριβείται. Η σκόνη ψήνεται στον αέρα, μέχρις ότου πάρει άσπρο χρώμα και στη συνέχεια προστίθενται τα επιθυμητά πρόσθετα. Μετά από νέο ψήσιμο και λειοτρίβηση, παίρνουμε τη σκόνη των ψευδαργυροφωσφορικών κονιών.

Το μέγεθος των κόκκων και ο καταμερισμός τους, επηρεάζουν σημαντικά την ταχύτητα της αντίδρασης υγρού-σκόνης και το μέγεθος του μικροφίλμ της κονίας.

22.1.1.1. Χειρισμοί κατά την ανάμιξη υγρού-σκόνης

Τα καλύτερα αποτελέσματα έχουμε όταν ενσωματώσουμε στο υγρό – σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή – τη μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα σκόνης.

Προκειμένου να πετύχουμε ένα μίγμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε σκόνη, αλλά και κατάλληλο για τη δουλειά που το προορίζουμε, πρέπει να έχουμε υπόψη μας τα εξής:

- Η ανάμιξη να γίνεται σε ελαφρώς ψυχρή γυάλινη πλάκα, η οποία μπορεί ακόμη να φυλάγεται και στο ψυγείο (προσοχή να μην υπάρχει υγρασία). Μ' αυτό τον τρόπο, απάγεται η θερμοκρασία που αναπτύσσεται κατά την αντίδραση πήξης.
- Παρά το γεγονός, ότι δεν μετριέται συνήθως η ποσότητα του υγρού και της σκόνης, θα πρέπει να διατηρούμε σταθερή αναλογία για την κάθε σύσταση. Η σύσταση για ουδέτερο στρώμα είναι πιο πυκνόρρευστη, από τη σύσταση για συγκόλληση.
- Η σκόνη να ενσωματώνεται στο υγρό σε μικρές ποσότητες με κυκλικές κινήσεις. Οι δόσεις της σκόνης γίνονται όλο και μεγαλύτερες, μέχρις ότου πετύχουμε την επιθυμητή σύσταση.
  Ένας καλός τρόπος είναι να διχοτομούμε την ποσότητα της σκόνης, διχοτομώντας στη συνέχεια τη μισή ποσότητα κάθε φορά επί τρεις φορές και να αρχίζουμε την ανάμιξη από τη μικρότερη ποσότητα προς τη μεγαλύτερη. Μ' αυτό τον τρόπο επιμηκύνουμε τον ωφέλιμο χρόνο. Η ανάμιξη πρέπει να έχει τελειώσει σε 1 με $1^1/_2$ λεπτό, ανάλογα με τη θερμοκρασία δωματίου.
- Πάντοτε να προστίθεται η σκόνη στο υγρό και ποτέ το αντίθετο. Δεν επιτρέπεται να αραιωθεί μια πυκνόρρευστη σύσταση με την προσθήκη υγρού.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει την αντίδραση της πήξης, γι' αυτό η στεφάνη ή το ένθετο που πρόκειται να συγκολληθεί, δεν πρέπει να αφαιρείται εκείνη τη στιγμή από το στόμα.

22.1.1.2. Πήξη

Όταν η σκόνη της κονίας έρθει σε επαφή με το υγρό, αντιδρούν τα οξείδια του ψευδαργύρου με το φωσφορικό οξύ και δημιουργούνται αδιάλυτα φωσφορικά άλατα. Η σκληρυμένη κονία αποτελείται από μόρια

οξειδίου του ψευδαργύρου, που συγκρατούνται στο δικτυωτό που σχηματίζουν οι ένυδροι κρύσταλλοι των ψευδαργυροφωσφορικών αλάτων.

Η αναλογία οξειδίου του ψευδαργύρου και ψευδαργυροφωσφορικών αλάτων, που υπάρχει στη σκληρυμένη κονία, είναι καθοριστική για τις μηχανικές της ιδιότητες.

Κατά την πήξη της κονίας έχουμε παραγωγή θερμότητας (εξώθερμη αντίδραση) και έντονη συστολή.

Ο χρόνος πήξης της ψευδαργυροφωσφορικής κονίας εξαρτάται:

- Από τη θερμοκρασία στην οποία έχει θερμανθεί η σκόνη, κατά την παρασκευή της κονίας. Υψηλότερη θερμοκρασία μειώνει το χρόνο πήξης.
- Από το μέγεθος των κόκκων της κονίας. Λεπτόκοκκο υλικό αντιδρά γρηγορότερα, απ' ότι χοντρόκοκκο, επειδή μεγαλύτερη επιφάνεια έρχεται σε επαφή με το υγρό.
- Από την προσθήκη στο υγρό ρυθμιστικών παραγόντων, οι οποίοι επιβραδύνουν την αντίδραση της πήξης.
- Από τους χειρισμούς κατά την ανάμιξη.

Έτσι, έχουμε αύξηση της ταχύτητας πήξης όταν:

- Ενσωματώνεται μεγαλύτερη ποσότητα σκόνης στο υγρό
- Η ανάμιξη γίνεται με μεγάλη ταχύτητα
- Υπάρχει υγρασία
- Η θερμοκρασία είναι υψηλότερη.

22.1.1.3. Ιδιότητες

Οι ιδιότητες των ψευδαργυροφωσφορικών κονιών εξαρτώνται από το αρχικό προϊόν, αλλά και από τους χειρισμούς κατά την ανάμιξη.

Η διαλυτότητα είναι ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα των ψευδαργυροφωσφορικών κονιών. Εξαρτάται από την αναλογία σκόνης-υγρού. Λεπτόρρευστη σύσταση εμφανίζει μεγαλύτερη διαλυτότητα. Η διαλυτότητα είναι πολύ μικρή στο απεσταγμένο νερό, αυξάνεται όμως σε διαλύματα με χαμηλό pH.

Για να λειτουργήσει η ψευδαργυροφωσφορική κονία, επί μακρόν, σαν συγκρατητικό υλικό απαιτείται πολύ λεπτό πάχος κονίας, μεταξύ στεφάνης και οδοντικού κολοβώματος.

Αντοχή στη θλίψη. Η ελάχιστη αντοχή στη θλίψη των ψευδαργυροφωσφορικών κονιών είναι, σύμφωνα με την προδιαγραφή 13903 του Γερμανικού Ινστιτούτου Τυποποίησης (DIN), 70 N/mm^2. Η αντοχή στη θλίψη, μαζί με την αδρότητα του παρασκευασμένου δοντιού και του μετάλλου, το μέτρο ελαστικότητας, την πρόσφυση και τη γωνία παρασκευής του κολοβώματος, είναι εκείνοι οι παράγοντες που καθορίζουν τη συγκράτηση της προσθετικής εργασίας στο κολόβωμα.

Επίδραση στον πολφό. Το pH της ψευδαργυροφωσφορικής κονίας, αμέσως μετά την ανάμιξή της, βρίσκεται μεταξύ 1,6 και 3,6. Με την έναρξη της σκλήρυνσης η τιμή του pH μεγαλώνει και πλησιάζει στην ουδέτερη τιμή 7 μέσα σε 1 - 2 ημέρες. Όσο πιο λεπτόρρευστο είναι το μίγμα, τόσο χαμηλότερη είναι η τιμή του pH και τόσο μακρύτερο χρονικό διάστημα χρειάζεται για την ουδετεροποίησή του.

Η τοξική επίδραση των ψευδαργυροφωσφορικών κονιών στον πολφό, βρίσκεται ανάμεσα στις τοξικές πυριτικές κονίες και στις μη τοξικές πολυκαρβοξυλικές.

Παρά το γεγονός, ότι εμφανίζονται ιστολογικές μεταβολές του πολφού, ιδιαίτερα σε βαθειές κοιλότητες, η κλινική πείρα έχει δείξει ότι οι ψευδαργυροφωσφορικές κονίες δεν προκαλούν σοβαρά προβλήματα στον πολφό.

Σταθερότητα διαστάσεων. Όλες οι κονίες συρρικνώνονται ελαφρώς κατά τη σκλήρυνσή τους. Η συρρίκνωση των ψευδαργυροφωσφορικών κονιών εξαρτάται από την υγρασία του περιβάλλοντος. Έτσι, ενώ η συρρίκνωση, στον χωρίς υγρασία αέρα, ανέρχεται σε 2% μετά από 24 ώρες, στο στόμα συνήθως δε συρρικνώνεται σημαντικά (0,03% - 0,06% σε 7 ημέρες).

Η χρησιμοποίηση των ψευδαργυροφωσφορικών κονιών σαν ουδέτερο στρώμα δεν εξασφαλίζει καλή θερμική μόνωση. Η θερμική αγωγιμότητα αυτών των κονιών πλησιάζει την αγωγιμότητα της οδοντίνης και κατά συνέπεια δεν προφυλάσσει από τα θερμικά ερεθίσματα, που μεταδίδονται μέσω των μεταλλικών εμφράξεων ή στεφανών.

22.1.2. Πυριτικές κονίες

Οι πυριτικές κονίες εμφανίστηκαν το 1903, σαν εμφρακτικό υλικό πρόσθιων δοντιών (ομάδα III και V). Η αντοχή τους στις δυνάμεις της μάσησης είναι πολύ μικρή, γι' αυτό και δεν είναι κατάλληλες σαν εμφρακτικό υλικό, για την ανασύσταση γωνιών (ομάδα IV) και για εμφράξεις ομορομασητικών επιφανειών (ομάδα II).

Ένα άλλο σημαντικό μειονέκτημα των πυριτικών κονιών, είναι η τοξική τους επίδραση στον πολφό, γι' αυτό και χρειάζεται ικανοποιητική προστασία του πολφού πριν από την τοποθέτησή τους. Οι πυριτικές κονίες δε χρησιμοποιούνται σήμερα σαν εμφρακτικό υλικό και έχουν αντικατασταθεί από τις σύνθετες ρητίνες.

22.1.2.1. Σύνθεση

Οι πυριτικές κονίες οφείλουν το όνομά τους στην ύπαρξη του οξειδίου του πυριτίου. Μια τυπική σύνθεση πυριτικής κονίας φαίνεται στον πίνακα 22.1.

Πίνακας 22.1. Τυπική σύνθεση πυριτικών κονιών.

Σκόνη		Υγρό	
SiO_2	38%	H_3PO_4	42%
Al_2O_3	30%	$AlPO_4$	10%
Na_3PO_4 ή $Ca_3(PO_4)_2$	8 %	$Zn_3(PO_4)_2$	8%
CaF_2 ή NaF	24%	H_2O	40%

22.1.2.2. Ιδιότητες

1. Τοξική επίδραση, των χημικών συστατικών της πυριτικής κονίας, στον πολφό.
2. Οι πυριτικές κονίες εμποδίζουν τη δημιουργία τερηδόνας. Πιθανόν λόγω του φθορίου που περιέχουν.
3. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα των πυριτικών κονιών είναι η διάλυσή τους στο στοματικό περιβάλλον. Μετά από 5 περίπου χρόνια, το 40% των εμφράξεων χρειάζονται αντικατάσταση.
4. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι ο χαμηλότερος απ' όλα τα άλλα εμφρακτικά υλικά και πλησιάζει εκείνον της αδαμαντίνης και της οδοντίνης.
5. Η αντοχή των πυριτικών κονιών στη θλίψη δεν είναι ικανοποιητική.
6. Η συμπεριφορά τους, ως προς τη σταθερότητα των διαστάσεων της έμφραξης, είναι κατά τι καλύτερη από εκείνη των συνθετικών ρητινών.
7. Το χρώμα των πυριτικών κονιών εμφανίζει ικανοποιητική ομοιότητα με το χρώμα των φυσικών δοντιών, τουλάχιστον τον πρώτο καιρό.

22.1.3. Πυριτιοφωσφορικές κονίες

Οι πυριτιοφωσφορικές κονίες αποτελούν ένα μίγμα πυριτικών και ψευδαργυροφωσφορικών κονιών. Ο λόγος για τη χρησιμοποίηση αυτών των κονιών, υπήρξε ο συνδυασμός της καλής αισθητικής απόδοσης των πυριτικών κονιών και ταυτόχρονα της μικρότερης διαλυτότητας έναντι των ψευδαργυροφωσφορικών κονιών.
Η τοξική τους επίδραση στον πολφό, είναι ίδια με την τοξική επίδραση των πυριτικών κονιών.
Η συγκράτησή τους στο δόντι είναι κατά τι μεγαλύτερη, από εκείνη των πυριτικών κονιών.
Το μεγάλο τους μειονέκτημα είναι η διαλυτότητά τους στο στοματικό περιβάλλον, γεγονός που δημιουργεί μεγάλο περιεμφρακτικό χώρο, ακόμη και μετά από λίγους μήνες.
Η κύρια χρήση των πυριτιοφωσφορικών κονιών, είναι σε προσωρινές εμφράξεις μεγάλης διάρκειας.

22.2. Κονίες ZnO και ευγενόλης

Οι κονίες αυτής της κατηγορίας χρησιμεύουν σαν προσωρινές εμφράξεις, στην προσωρινή συγκράτηση στεφανών (προσωρινών και μόνιμων), σαν ουδέτερο στρώμα. Οι εθοξυβενζοϊκές κονίες, οι οποίες κατασκευάζονται με την προσθήκη ορθο-εθοξυβενζοϊκού οξέος και οξειδίου του πυριτίου, έχουν μηχανικές ιδιότητες που πλησιάζουν εκείνες των ψευδαργυροφωσφορικών κονιών και χρησιμεύουν για τη μόνιμη συγκόλληση στεφανών και μικρής έκτασης γεφυρών. Εν τούτοις, όταν η συγκράτηση των κολοβωμάτων είναι μικρή, ή οι απαιτήσεις μεγάλες (τηλεσκοπικές στεφάνες, δοκοί) δε συστήνεται η χρησιμοποίηση των εθοξυβενζοϊκών κονιών (EBA), αλλά η χρησιμοποίηση ψευδαργυροφωσφορικών κονιών.

22.2.1. Σύνθεση κονιών ZnO και ευγενόλης

Σκόνη
Οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)
Οξείδιο του μαγνησίου
Στεατικός ψευδάργυρος (ή άλλο άλας) σε ποσοστό μέχρι 1%. Δρα σαν επιταχυντής.

Υγρό
Ευγενόλη (κύριο συστατικό του γαρυφαλόλαδου)
Λάδι ελιάς, μέχρι 15%
Οξικό οξύ (προστίθεται μερικές φορές και δρα σαν επιταχυντής).

Το υγρό και η σκόνη αναμιγνύονται, με την προσθήκη της σκόνης σε μικρές ποσότητες στο υγρό. Η συνηθισμένη αναλογία σκόνης - υγρού είναι 4:1 και 6:1 και επιτυγχάνεται κυρίως εμπειρικά.
Η ανάμιξη γίνεται σε γυάλινη πλάκα με ανοξείδωτη σπάθη. Χωρίς την παρουσία νερού, η καθαρή ευγενόλη δεν αντιδρά με το καθαρό οξείδιο του ψευδαργύρου. Ο χρόνος πήξης εξαρτάται:

- Από τον τρόπο παραγωγής της σκόνης
- Από το μέγεθος των κόκκων (μικρόκοκκη σκόνη, διαθέτει μεγαλύτερη επιφάνεια και αντιδρά γρηγορότερα)
- Από τον επιταχυντή
- Από την αναλογία σκόνης-υγρού. Παχύρρευστη σύσταση πήζει γρηγορότερα
- Από την παρουσία υγρασίας κατά τη μίξη ή την προσθήκη νερού (επιταχύνεται η πήξη)
- Από τη θερμοκρασία (επιταχύνει την αντίδραση πήξης)

22.2.2. Ιδιότητες

- Δεν ερεθίζουν τον πολφό, γι' αυτό τοποθετούνται σαν ουδέτερο στρώμα σε βαθειές κοιλότητες
- Διαλύονται στο νερό πολύ γρήγορα, περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη οδοντιατρική κονία. Από άποψη μηχανικών ιδιοτήτων θεωρούνται, με εξαίρεση το υδροξείδιο του ασβεστίου, οι ασθενέστερες κονίες
- Έχουν μικρή θερμική αγωγιμότητα
- Προστατεύουν τον πολφό από το φωσφορικό οξύ των ψευδαργυροφωσφορικών και πυριτικών κονιών

22.2.3. Χειρουργικές κονίες

Το φύραμα ZnO χρησιμοποιείται σαν χειρουργική κονία για την επικάλυψη τραυμάτων των ούλων, για λήψη κεντρικής σύγκλεισης και ένωση με πολυακρυλικό οξύ για κατασκευή πάστας χωρίς ευγενόλη.

Η χειρουργική κονία ZnO-Ευγενόλης περιέχει τα ίδια συστατικά με το αποτυπωτικό φύραμα.

Πολλά σκευάσματα περιέχουν περισσότερη ευγενόλη, λιγότερο ή καθόλου επιταχυντή της πήξης και φαρμακευτικές ουσίες. Τελευταία, έχουν κυκλοφορήσει και χειρουργικές κονίες χωρίς ευγενόλη.

Οι χειρουργικές κονίες χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη τραυμάτων μετά από ουλεκτομές, επειδή έτσι παρέχεται στο τραύμα βοήθεια για γρηγορότερη επούλωση, ενώ παράλληλα με αυτές τις κονίες είναι δυνατόν να συγκρατηθούν πάνω στο τραύμα ουσίες, οι οποίες περιέχουν φάρμακα.

Η πάστα ZnO-Ευγενόλης για λήψη κεντρικής σύγκλεισης, εκτός από το ZnO και την ευγενόλη, περιέχει ρητίνες, κεριά, αποτυπωτική γύψο κ.ά. Περιέχει ακόμη σιλικόνη και άλλα έκδοχα, τα οποία δρούν ως πλαστικοποιητές. Τα σκευάσματα αυτά έχουν καλύτερη απόδοση από τα αντίστοιχα κεριά, επειδή δεν εμφανίζουν αντίσταση κατά το δάγκωμα, ενώ παράλληλα οι διαστάσεις τους παραμένουν σταθερές.

22.2.4. Κονίες ZnO χωρίς ευγενόλη

Οι πάστες ZnO χωρίς ευγενόλη κυκλοφόρησαν, επειδή η ευγενόλη είναι καυστική και εμποδίζει τον πολυμερισμό των ακρυλικών προσωρινών στεφανών και επί πλέον έχουν αναφερθεί περιπτώσεις αλλεργικών αντιδράσεων.

Για την πήξη χρησιμοποιείται καρβοξυλικό οξύ. Το ορθο-εθοξυβενζοϊκό οξύ (EBA), το οποίο είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο, διαλύεται σε αιθυλική αλκοόλη και αντιδρά με το ZnO.

Η αντίδραση μοιάζει με αυτή της σαπωνοποίησης, επειδή παράγεται ένα αδιάλυτο συστατικό, το οποίο μοιάζει με σαπούνι. Η θερμοκρασία και η υγρασία δεν έχουν επίδραση στην αντίδραση.

Οι κονίες αυτές χρησιμοποιούνται σαν χειρουργικές και για την προσωρινή συγκόλληση στεφανών και γεφυρών.

Στα συστατικά των χειρουργικών κονιών ZnO χωρίς ευγενόλη, συσσωματώνονται φάρμακα, κυρίως βακτηριοκτόνα, τα οποία δε συμμετέχουν στην αντίδραση.

22.3. Κονίες πολυακρυλικού οξέος

22.3.1. Πολυκαρβοξυλικές κονίες

Οι πολυκαρβοξυλικές κονίες αποτελούνται από σκόνη, με κύριο συστατικό το οξείδιο

του ψευδαργύρου και υγρό που περιέχει πολυακρυλικό οξύ και νερό.

Ορισμένα σκευάσματα προσφέρονται με δύο υγρά διαφορετικής ρευστότητας, ένα πιο λεπτόρρευστο για συγκόλληση και ένα πιο παχύρρευστο για ουδέτερο στρώμα.

Το πολυακρυλικό οξύ έχει μοριακό βάρος 30 - 50.000 και βρίσκεται σε υδατικό διάλυμα 35 - 50% μαζί με άλλα συμπολυμερή, όπως ιτακονικό οξύ, τα οποία δίνουν στο διάλυμα μεγαλύτερη ρευστότητα, ενώ παράλληλα το κάνουν σταθερό, προφυλάσσοντάς το από την κρυστάλλωση.

Η σκόνη των πολυκαρβοξυλικών κονιών περιέχει ZnO και 1 - 5% MgO, για να μειωθεί η τάση του ZnO για αντίδραση. Σε μερικά σκευάσματα, ένα ποσοστό ZnO αντικαθίσταται από Al_2O_3. Ακόμη προστίθεται φθοριούχος κασσίτερος, ο οποίος βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες και συγχρόνως έχει αντιτερηδονογόνο δράση.

Τελευταία, έχουν κυκλοφορήσει σκευάσματα πολυκαρβοξυλικών κονιών, στις οποίες αντί για ειδικό υγρό χρησιμοποιείται νερό. Το πολυμερές ακρυλικό οξύ βρίσκεται στη σκόνη και είναι αφυδατωμένο. Μόλις η σκόνη έρθει σε επαφή με το νερό, σχηματίζεται διάλυμα και αρχίζει η αντίδραση της πήξης.

Κατά την πήξη των πολυκαρβοξυλικών κονιών, οι καρβοξυλομάδες του πολυακρυλικού οξέος ενώνονται με τα ιόντα του ψευδαργύρου. Μ' αυτό τον τρόπο δημιουργείται ένα άμορφο gel με ιοντικές αλυσίδες, οι οποίες περιέχουν και τα μόρια του ZnO που δεν αντέδρασαν. Οι ιοντικές αυτές αλυσίδες, θεωρούνται υπεύθυνες για τη συγκολλητική ικανότητα των κονιών αυτών με την οδοντίνη και την αδαμαντίνη. Πιστεύεται, ότι ο δεσμός της κονίας με τους οδοντικούς ιστούς γίνεται με τη βοήθεια δεσμών υδρογόνου. Άλλοι πιστεύουν ότι σχηματίζονται μεταλλικοί δεσμοί, ενώ κατ' άλλους δημιουργείται δεσμός με σχηματισμό χημικών ενώσεων του ασβεστίου.

Ανεξάρτητα όμως από το μηχανισμό δημιουργίας του δεσμού, η δύναμη της πρόσφυσης εξαρτάται από την επιφανειακή τάση των συγκολλούμενων επιφανειών. Έτσι, επιφάνειες με υγρασία ή όχι πολύ καθαρές δεν έχουν μεγάλες πιθανότητες συγκόλλησης.

22.3.1.1. Ιδιότητες

Οι πολυκαρβοξυλικές κονίες έχουν την ίδια μικρή ερεθιστική επίδραση στον πολφό με τις κονίες οξειδίου του ψευδαργύρου - ευγενόλης, παρά το γεγονός ότι η τιμή του pH είναι ίδια με την τιμή του pH των ψευδαργυροφωσφορικών κονιών. Η ποσότητα όμως του οξέος είναι πολύ μικρότερη, γεγονός που αποδεικνύει, ότι σημασία για την ερεθιστική δράση της κονίας δεν έχει μόνον το pH, αλλά και η ποσότητα του οξέος.

Η συρρίκνωση πολυμερισμού είναι 4 φορές μεγαλύτερη, από τη συρρίκνωση των ψευδαργυροφωσφορικών κονιών. Έχουν μικρότερη αντοχή και μικρότερο μέτρο ελαστικότητας, σε σύγκριση με τις ψευδαργυροφωσφορικές κονίες, γι' αυτό και αντέχουν λιγότερο στην επιβάρυνση της μάσησης.

Η συγκράτηση της πολυκαρβοξυλικής κονίας στη στεγνή και καθαρή αδαμαντίνη είναι, κάτω από ιδανικές συνθήκες, πολύ μεγαλύτερη απ' ότι στα άλλα είδη κονίας.

Η παρουσία σάλιου μειώνει σημαντικά τη συγκράτηση στην αδαμαντίνη. Η συγκράτηση στην οδοντίνη δεν είναι το ίδιο καλή, όπως στην αδαμαντίνη και επηρεάζεται επίσης δυσμενώς από την παρουσία σάλιου.

Η συγκράτηση στο χρυσό ή την πορσελάνη είναι κακή, ενώ είναι περίφημη στον ανοξείδωτο χάλυβα.

Οι πολυκαρβοξυλικές κονίες διαλύονται εντονότερα και έχουν μικρότερη ρευστότητα από τις ψευδαργυροφωσφορικές κονίες, επειδή όμως είναι θιξοτροπικά υλικά, η ρευστότητά τους αυξάνεται όταν ασκηθεί πίεση, εξασφαλίζοντας έτσι σωστότερη εφαρμογή των προσθέσεων.

Οι πολυκαρβοξυλικές κονίες πρέπει να αναμιγνύονται στην αναλογία που προτείνει ο κατασκευαστής, γιατί αλλιώς ενσωματώνεται μικρότερη ποσότητα σκόνης στο υγρό, με αποτέλεσμα μειωμένη αντοχή και αύξηση της διαλυτότητας της κονίας.

Οι χειρισμοί κατά την ανάμιξη, είναι παρόμοιοι με τους χειρισμούς που ακολουθούνται στις ψευδαργυροφωσφορικές κονίες (μικρές ποσότητες σκόνης ενσωματώνονται στο υγρό κ.λπ.).

Η θερμοκρασία επηρεάζει το χρόνο πήξης γι' αυτό και συστήνεται η χρησιμοποίηση κρύας πλάκας για την ανάμιξη.

22.3.2. Υαλοϊονομερείς κονίες

Οι υαλοϊονομερείς κονίες συνδυάζουν ιδιότητες των πυριτικών και των καρβοξυλικών κονιών.

Η μεγάλη αδιαφάνεια αυτών των κονιών, τις κάνει ακατάλληλες για εμφράξεις πρόσθιων δοντιών, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται κυρίως για εμφράξεις V ομάδας.

Το γεγονός, ότι οι υαλοϊονομερείς κονίες δημιουργούν χημικό δεσμό με την αδαμαντίνη και την οδοντίνη, τις κάνει κατάλληλες για τις εμφράξεις των σφηνοειδών διαβρώσεων.

22.3.2.1. Σύνθεση

Η σκόνη αποτελείται από ένα μίγμα χαλαζία και οξειδίου του αργιλίου, το οποίο λειώνει σε θερμοκρασία 1000 - 1300°C με την προσθήκη φθοριούχων κρυστάλλων ως άρτυμα κράσης και στη συνέχεια κρυώνει απότομα. Το τελικό προϊόν που προκύπτει μετά τη λειοτρίβηση, αποτελείται από πυριτικό αργίλιο, ασβέστιο, φθόριο και σε μικρότερες ποσότητες νάτριο και φωσφορικά ιόντα υπό μορφή συμπλόκων αλάτων.

Το υγρό αποτελείται από ένα υδατικό διάλυμα (45-50%) ενός συμπολυμερούς από πολυακρυλικό, ιτακονικό και μαλεϊκό οξύ, στο οποίο προστίθεται και 5% ταρταρικό οξύ σαν σταθεροποιητής. Κατά τη μίξη της σκόνης με το υγρό διαλύονται, από την επιφάνεια των κόκκων της σκόνης, ιόντα ασβεστίου, αργιλίου και φθορίου, σχηματίζοντας gel με τις αλυσίδες του πολυακρυλικού οξέος, με αποτέλεσμα τη σκλήρυνση της κονίας.

Στις υαλοϊονομερείς κονίες το γυαλί, το οποίο περιέχεται στη σκόνη τους, προσβάλλεται από το διάλυμα του πολυακρυλικού οξέος, οπότε απελευθερώνονται ιόντα αργιλίου, ασβεστίου, νατρίου, καθώς και ιόντα φθορίου. Τα ιόντα αυτά παρεμβάλλονται στις αλυσίδες του πολυακρυλικού οξέος και τις ενώνουν, δημιουργώντας έτσι μια μήτρα η οποία περιέχει κόκκους γυαλιού που δεν έχουν αντιδράσει. Τα απρόσβλητα αυτά τμήματα γυαλιού περιβάλλονται από πυριτικό gel.

Όταν το πολυακρυλικό οξύ έρθει σε επαφή με την αδαμαντίνη ή την οδοντίνη, οι καρβοξυλομάδες αντιδρούν με τα ιόντα ασβεστίου των οδοντικών ιστών και δημιουργούν χημικό δεσμό μεταξύ κονίας και δοντιού. Πιστεύεται, ότι ο δεσμός αυτός είναι λίγο ασθενέστερος από εκείνον των πολυκαρβοξυλικών κονιών.

Η πήξη των υαλοϊνομερών κονιών γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο, που διαρκεί πέντε λεπτά, παρατηρείται η ανταλλαγή των ιόντων ασβεστίου και σχηματίζεται πο-

λυκαρβοξυλικό ασβέστιο, οπότε η κονία σκληραίνει κατά πρώτο σκοπό.
Στο δεύτερο στάδιο, το οποίο διαρκεί περίπου μια ώρα, παρατηρείται σχηματισμός του πολυκαρβοξυλικού αργιλίου, οπότε η κονία γίνεται σκληρή και ανθεκτική.

22.3.2.2. Ιδιότητες

Οι υαλοϊονομερείς κονίες δημιουργούν, όπως και οι καρβοξυλικές, χημικό δεσμό με την αδαμαντίνη ή την οδοντίνη του δοντιού. Διαθέτουν αντοχή παρόμοια με εκείνη των πυριτικών κονιών, καθώς επίσης και ημιδιαφάνεια, ενώ απελευθερώνουν και αυτές φθόριο.
Η επίδρασή τους στον πολφό θεωρείται, όπως και στις καρβοξυλικές κονίες, αβλαβής. Όσο περισσότερο παχύρρευστη είναι η σύνθεση της κονίας, τόσο λιγότερες βλάβες προξενούνται στον πολφό.
Επειδή εμφανίζουν χημικό δεσμό με την αδαμαντίνη και την οδοντίνη, είναι κατάλληλες για εμφράξεις V ομάδας, χωρίς τη δημιουργία ιδιαίτερων συγκρατημάτων, αρκεί οι κοιλότητες να είναι καθαρές και χωρίς το παραμικρό ίχνος σάλιου ή υγρασίας. Για τον καθαρισμό των κοιλοτήτων χρησιμοποιείται ελαφρόπετρα, ενώ από ορισμένους συστήνεται και αδροποίηση με κιτρικό οξύ. Δεν συστήνεται η αδροποίηση με φωσφορικό οξύ, επειδή εμποδίζεται ο χημικός δεσμός λόγω της απασβεστίωσης του δοντιού.
Όταν χρησιμοποιούνται για εμφράξεις, μετά τα πέντε πρώτα λεπτά πρέπει να προστατεύονται από την υγρασία με βερνίκι, τουλάχιστον για 30 λεπτά. Αντίθετα, μετά τη μια ώρα η κονία θα πρέπει να έρχεται σε επαφή με υγρασία. Στην αντίθετη περίπτωση, η επιφάνειά της γίνεται ψαθυρή, λόγω αφυδάτωσης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μικροσπασιμάτων και ρωγμών στη μάζα της.

22.3.3. Κεραμομεταλλικές κονίες

Είναι υαλοϊονομερείς κονίες, που στους κόκκους του γυαλιού έχουν ενσωματωθεί με σύντηξη κόκκοι αργύρου και διοξειδίου του τιτανίου. Οι κονίες αυτές έχουν μεγαλύτερη σκληρότητα και αντίσταση στην αποτριβή, καθώς και μεγαλύτερη αντοχή στην κάμψη. Έχουν μικρότερη ευαισθησία στο νερό και γι' αυτό δεν είναι απαραίτητη η προστασία τους κατά την πήξη.
Μειονεκτούν στο χρώμα και πριν την τοποθέτησή τους στην κοιλότητα, θα πρέπει να χρησιμοποιείται ουδέτερο στρώμα, επειδή δεν είναι τόσο αβλαβείς για τον πολφό.
Η μεγαλύτερη αντοχή τους στη διάλυση, δεν επιτρέπει την απελευθέρωση μεγάλης ποσότητας ιόντων φθορίου και ως εκ τούτου έχουν μικρότερη αντιτερηδονογόνο δράση. Χρησιμοποιούνται για εμφράξεις νεογιλών, εμφράξεις V ομάδας κ.λπ.

22.3.4. Φωτοπολυμεριζόμενες υαλοϊονομερείς κονίες

Κυκλοφορούν με τη μορφή πάστας ή συνήθως με τη μορφή σκόνης - υγρού. Η χημική τους σύνθεση είναι σχεδόν η ίδια με εκείνη των χημικά πολυμεριζόμενων.
Ο καταλύτης βρίσκεται στη σκόνη, γι' αυτό και τα φιαλίδια της σκόνης έχουν σκούρο χρώμα. Το υγρό διαφέρει από αυτό των χημικά πολυμεριζόμενων, επειδή έχουν γίνει μικρές τροποποιήσεις, ώστε να είναι δυνατή η δημιουργία διπλών δεσμών άνθρακα, για να είναι δυνατή η πρόσληψη μεθυλομάδων ή υδρόφιλων πολυμερών.
Αμέσως μετά την ανάμιξη της σκόνης με το

υγρό, παρατηρείται μια χημική αντίδραση (αντίδραση βάσης - οξέος), η οποία συμπληρώνεται με την επίδραση του φωτός της συσκευής (φωτοπολυμερισμός). Η χημική αντίδραση συνεχίζεται και μετά το φωτοπολυμερισμό και πιστεύεται ότι διαρκεί για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Η άποψη αυτή επιβεβαιώνεται, μιας και έχει βρεθεί, ότι πολλές ιδιότητες του υλικού βελτιώνονται με την πάροδο του χρόνου.

Οι κονίες αυτές έχουν καλύτερες ιδιότητες από τις χημικά πολυμεριζόμενες και κυρίως έχουν μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας και αντοχή στον εφελκυσμό. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη συμπολυμερών μέσα στην μάζα τους.

Η διαλυτότητα στο νερό είναι μικρότερη από τις χημικά πολυμεριζόμενες και έχουν μικρό συντελεστή θερμικής διαστολής και μικρή θερμική αγωγιμότητα, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται και σαν ουδέτερα στρώματα.

Από βιολογικής πλευράς, φαίνεται ότι δεν προκαλούν βλάβες στον πολφό.

22.4. Ρητινώδεις κονίες

Σ' αυτές υπάγονται οι ακρυλικές ρητίνες και οι ρητίνες Bis-GMA. Οι κονίες αυτές, που έχουν τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των ρητινών, έχουν χρησιμοποιηθεί για τη συγκράτηση προσθετικών εργασιών και ορθοδοντικών μηχανημάτων.

Στις ακρυλικές ρητίνες, η σκόνη αποτελείται από μεθακρυλικό μεθύλιο μικρού μοριακού βάρους και ενισχυτικές ουσίες (fillers), για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Ακόμη, στη σκόνη υπάρχει ο καταλύτης της αντίδρασης, ο οποίος είναι υπεροξείδιο του βενζολίου. Στο υγρό, που αποτελείται από μονομερές μεθακρυλικό μεθύλιο, υπάρχει μια αμίνη, η οποία δρα ως παράγων αρχής του πολυμερισμού.

Ο πολυμερισμός του υλικού αρχίζει όταν η σκόνη έρθει σε επαφή με το υγρό και γίνεται με τον ίδιο μηχανισμό που γίνεται και ο πολυμερισμός των αυτοπολυμεριζόμενων ρητινών.

Η ρητίνη Bis-GMA είναι το κύριο συστατικό των ρητινωδών κονιών, αλλά και των σύνθετων ρητινών οι οποίες χρησιμοποιούνται για εμφράξεις.

Η σκόνη της ρητίνης Bis-GMA αποτελείται από λεπτόκοκκο βαριοπυριτιούχο γυαλί, στο οποίο έχει προηγηθεί επεξεργασία με ένα σιλάνιο, ώστε να αυξηθεί η τάση διαβροχής του από το υγρό. Ακόμη, στη σκόνη περιέχεται ο καταλύτης της αντίδρασης πήξης, ο οποίος και εδώ είναι το υπεροξείδιο του βενζολίου.

Το υγρό περιέχει διμεθακρυλικά ολιγομερή μόρια που λέγονται Bis-GMA, τα οποία είναι προϊόν της αντίδρασης του διγλυκιδικού αιθέρα της διφαινόλης A και του μεθακρυλικού οξέος.

Για να αποκτήσει το υγρό την κατάλληλη σύσταση, αραιώνεται με ένα μονομερές μικρού μοριακού βάρους (αιθυλενο-γλυκόλη του διμεθακρυλίου).

Στο υγρό περιέχονται επιβραδυντές ή επιταχυντές της πήξης.

Όταν η σκόνη και το υγρό έρθουν σε επαφή, ο ενεργοποιητικός παράγοντας και ο καταλύτης αρχίζουν την αντίδραση πολυμερισμού και η πολυμερισμένη ρητίνη συνδέει τους κόκκους της ενισχυτικής ουσίας.

Ο πολυμερισμός εξελίσσεται σχετικά γρήγορα, οπότε το υλικό γίνεται σκληρό. Για το λόγο αυτό, τα περισσεύματα θα πρέπει να αφαιρούνται αμέσως μετά την τοποθέτηση της κονίας, γιατί αν αφαιρεθούν όταν η κονία έχει σκληρυνθεί, υπάρχει ο κίνδυνος να αφαιρεθεί τμήμα της από περιοχές που δεν πρέπει.

Αν η κονία έχει σκληρυνθεί πάρα πολύ, τότε

η αφαίρεση θα πρέπει να γίνει με περιστροφικά κοπτικά εργαλεία.

22.5. Ιδιότητες των κονιών

Οι ιδιότητες των κονιών, οι οποίες είναι καθοριστικές για την επιλογή τους, αλλά και την αναμενόμενη κλινική τους απόδοση, είναι η αντοχή τους στη θλίψη και τον εφελκυσμό, η διαλυτότητά τους, η δημιουργία δεσμού με την αδαμαντίνη και την οδοντίνη και τέλος οι βιολογικές τους ιδιότητες. Κάθε κονία εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα σ' έναν τομέα ή υστερεί κάπου αλλού. Έτσι, καθώς βρισκόμαστε μάλλον μακριά από την παραγωγή μιας ιδεώδους κονίας, η επιλογή του προϊόντος που θα χρησιμοποιηθεί, γίνεται με βάση τις απαιτήσεις της κλινικής του εφαρμογής.

22.5.1. Αντοχή

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, για την αντοχή των διαφόρων κονιών στη θλίψη, δε συμφωνούν μεταξύ τους απόλυτα. Από όλους τους ερευνητές αναγνωρίζεται σαν ανθεκτικότερη η κονία σύνθετης ρητίνης Bis-GMA, η οποία έχει πολύ μεγάλη διαφορά στις τιμές (σχεδόν διπλάσια) από την επόμενη που ακολουθεί. Οι διάφοροι συγγραφείς, διαφωνούν στην κατάταξη των κονιών σύμφωνα με τις ιδιότητές τους. Έτσι, άλλοι θεωρούν ως ανθεκτικότερες τις πυριτιοφωσφορικές, άλλοι τις κονίες φωσφορικού ψευδαργύρου και άλλοι τις υαλοϊονομερείς. Είναι γεγονός, ότι και οι τρεις είναι πολύ ανθεκτικές και έτσι δεν έχει σημασία ούτε η απόλυτη τιμή, ούτε και η σχετική θέση τους, γιατί υπάρχουν διαφορές τόσο στα σκευάσματα της κάθε κατηγορίας, όσο και στη μεθοδολογία των διαφόρων ερευνητών. Ακολουθούν οι πολυκαρβοξυλικές, οι κονίες EBA και οι ακρυλικές, που και οι τρεις έχουν τιμές σαφώς ανώτερες των απλών κονιών ZnO, αλλά είναι ασθενέστερες από όλες τις άλλες κατηγορίες.

Η αντοχή των κονιών στον εφελκυσμό, είναι πάντοτε κατά πολύ μικρότερη απ' όσο στη θλίψη. Οι ανθεκτικότερες κονίες στον εφελκυσμό είναι οι ρητινώδεις κονίες (Bis-GMA), οι υαλοϊονομερείς και οι πολυκαρβοξυλικές. Πρέπει να σημειωθεί, ότι οι κονίες αποκτούν το 75% της σκληρότητάς τους την πρώτη ώρα και φτάνουν στη μεγαλύτερη τιμή μέσα στην πρώτη μέρα. Ειδικά, στις υαλοϊονομερείς η αντοχή αυξάνεται κατά τη διάρκεια του πρώτου χρόνου. Κατά τη συγκόλληση διαφόρων ακίνητων προσθετικών εργασιών, το πιο ευαίσθητο στάδιο είναι εκείνο της τοποθέτησης της εργασίας με την κονία στο στόμα. Η κονία δεν πρέπει να έχει αρχίσει να σκληραίνει, γιατί δεν θα επιτρέψει τη σωστή τοποθέτηση της εργασίας και δεν πρέπει να έρθει καθόλου σε επαφή με υγρασία.

Το νερό αλλάζει τη σύσταση του υγρού της κονίας, με αποτέλεσμα να εμφανίζει μικρότερη αντοχή τόσο στη θλίψη, όσο και στον εφελκυσμό. Ιδιαίτερα, οι υαλοϊονομερείς είναι πολύ ευαίσθητες στην επαφή με την υγρασία, η οποία μειώνει πολύ την ικανότητα συγκόλλησής τους με τις οδοντικές ουσίες. Επίσης, η διαλυτότητα των διαφόρων κονιών αυξάνεται, αν έρθουν πρόωρα σε επαφή με το νερό. Γι' αυτό, ο οδοντίατρος πρέπει να στεγνώνει τα δόντια στα οποία θα τοποθετηθεί η κονία και να απομονώνει το περιβάλλον. Το επίμονο, όμως, στέγνωμα με ζεστό αέρα ή οινόπνευμα καταλήγει σε αφυδάτωση της οδοντίνης και το υγρό της κονίας προσροφάται από τα οδοντινικά σωληνάρια, με βλαπτικές επιδράσεις στον πολφό.

22.5.2. Διαλυτότητα

Οι κονίες, στο στοματικό περιβάλλον, διαλύονται ή αποδομούνται από την επίδραση του σάλιου, χημικών ουσιών, από υπολείμματα των τροφών, καθώς και οργανικών οξέων. Όταν οι κονίες χρησιμοποιούνται σαν προσωρινές εμφράξεις, υφίστανται και αποτριβή από τις μασητικές δυνάμεις.
Η διαλυτότητα των κονιών κυμαίνεται από 0,2% για τις κονίες φωσφορικού ψευδαργύρου και τις πολυκαρβοξυλικές, μέχρι 1,5% για τις απλές κονίες ZnO. Οι τιμές αυτές όμως, είναι απλά ενδεικτικές και δεν αντικατοπτρίζουν την κλινική πραγματικότητα. Όταν οι διάφορες κονίες αφεθούν σε διάλυμα οργανικών οξέων (λακτικού, κιτρικού κ.λπ.) η διαλυτότητα αυξάνεται 20 - 30 φορές.
Σημαντικό ρόλο, επίσης, παίζει η χημική προσβολή από τα υπολείμματα των τροφών, καθώς και οι αποτριπτικές δυνάμεις μάσησης, αν πρόκειται για προσωρινές εμφράξεις.
Όλες οι κονίες επηρεάζονται, όσον αφορά τη διαλυτότητα, από την πρώϊμη επαφή με την υγρασία. Όσο περισσότερο προστατευτεί η κονία από τα στοματικά υγρά, τόσο ανθεκτικότερη στη διάλυση θα είναι. Γι' αυτό, κονίες που μόλις έχουν σκληρυνθεί θα πρέπει να επαλείφονται με προστατευτικό βερνίκι στις περιοχές τις προσιτές στο σάλιο, για να προστατευτούν από τη διάλυση τις πρώτες ώρες.

22.5.3. Δημιουργία δεσμού

Οι κονίες του φωσφορικού ψευδαργύρου, καθώς και οι κονίες ZnO δε δημιουργούν δεσμό ούτε με τα μέταλλα της αποκατάστασης, ούτε με τις οδοντικές ουσίες. Η συγκράτηση που προσφέρουν, είναι αποτέλεσμα της μικρομηχανικής συναρμογής ανάμεσα στις δύο επιφάνειες.
Οι πολυκαρβοξυλικές κονίες δημιουργούν δεσμό με την αδαμαντίνη και κάπως ασθενέστερο με την οδοντίνη. Πιθανόν να δημιουργείται και δεσμός με το μέταλλο της αποκατάστασης, είναι όμως απαραίτητη η μηχανική ή η ηλεκτρολυτική αδροποίηση της μεταλλικής επιφάνειας.
Οι υαλοϊονομερείς κονίες δημιουργούν δεσμό με τις οδοντικές ουσίες, ο οποίος όμως είναι ασθενέστερος από αυτόν των πολυκαρβοξυλικών, ίσως λόγω της ευαισθησίας των υαλοϊονομερών κονιών στην υγρασία.
Οι ρητινώδεις κονίες χρησιμοποιούνται μετά από αδροποίηση της αδαμαντίνης και έχουν μηχανική πρόσφυση, όπως και οι σύνθετες ρητίνες.

22.5.4. Βιολογικές ιδιότητες

Στις βιολογικές ιδιότητες, αναφέρονται οι τοξικές ιδιότητες των κονιών για τον πολφό και γενικά η βλαπτική επίδραση που μπορεί να προκαλέσουν, όταν εφαρμόζονται στο δόντι. Τα πλέον επικίνδυνα υλικά, απ' αυτή την άποψη, είναι οι κονίες φωσφορικού ψευδαργύρου και οι σύνθετες ρητίνες Bis-GMA. Για την πρόληψη αυτών των βλαπτικών επιδράσεων, είναι επιβεβλημένο να χρησιμοποιείται ουδέτερο στρώμα, πριν τη χρησιμοποίησή τους. Για τις κονίες φωσφορικού ψευδαργύρου επαλείφεται το κολόβωμα μ'ένα βερνίκι. Ο βλαπτικός παράγοντας των κονιών φωσφορικού ψευδαργύρου είναι το πολύ χαμηλό pH, που αμέσως μετά τη μίξη είναι 1,6 - 3,5 και γίνεται μετά από 48 ώρες 7.
Πολλές φορές, παρατηρείται πόνος μετά τη συγκόλληση εργασιών με κονίες φωσφορικού ψευδαργύρου, ιδιαίτερα αν το

στρώμα της οδοντίνης που έχει παραμείνει είναι πολύ μικρό.
Οι πολυκαρβοξυλικές κονίες έχουν το ίδιο pH με τις κονίες φωσφορικού ψευδαργύρου κατά την ώρα της ανάμιξης, όμως η άνοδός του είναι πιο γρήγορη και το υψηλό μοριακό βάρος του πολυακρυλικού οξέος εμποδίζει τη διείσδυση στα οδοντινοσωληνάρια. Έτσι, η αντίδραση του πολφού είναι ήπια και από πλευράς βιοσυμβατότητας θεωρούνται παρόμοιες με τις κονίες ZnO. Παρόμοια βιολογική αντίδραση δείχνουν και οι υαλοϊονομερείς κονίες.
Οι πυριτιοφωσφορικές κονίες, από άποψη βιολογικής δράσης, κατατάσσονται ανάμεσα στις κονίες φωσφορικού ψευδαργύρου και τις κονίες ZnO.
Οι κονίες ZnO θεωρούνται σαν οι καλύτερα ανεκτές κονίες, γιατί έχουν κατασταλτική δράση στον πολφό του δοντιού. Η αντίδραση του πολφού είναι πολύ ήπια, ενώ πιστεύεται ότι προάγεται η παραγωγή δευτερογενούς οδοντίνης. Ως βιολογικό πλεονέκτημα, θεωρείται επίσης η καλή πρόσφυση που παρουσιάζει η κονία ZnO στα τοιχώματα του δοντιού. Έτσι, για λίγο τουλάχιστον καιρό, προκαλείται απόφραξη των οδοντινοσωληναρίων και απομόνωση του πολφού από χημικά ερεθίσματα.
Ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα παρατηρούνται στις ρητινώδεις κονίες. Εκτός από την τοξικότητά τους, λόγω σύνθεσης, υπάρχει σημαντική συστολή κατά τον πολυμερισμό, με συνέπεια την αυξημένη οριακή μικροδιείσδυση και τον ερεθισμό του πολφού.

22.5.5. Χρήση των διαφόρων κονιών

Η επιλογή μιας κονίας, είναι αποτέλεσμα της εκτίμησης των διαφόρων πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων της, χωρίς όμως αυτό να θέτει και απόλυτα όρια στην καθημερινή πράξη.
Οι κονίες φωσφορικού ψευδαργύρου, οι τροποποιημένες κονίες φωσφορικού ψευδαργύρου, καθώς και οι πυριτιοφωσφορικές χρησιμοποιούνται για συγκόλληση ακίνητων προσθετικών εργασιών, ορθοδοντικών δακτυλίων ή ενδορριζικών αξόνων.
Επίσης, χρησιμοποιούνται σαν ουδέτερο στρώμα ή για προσωρινή έμφραξη σε άπολφα δόντια. Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται, λόγω της πολφοτοξικής τους δράσης.
Οι κονίες ZnO χρησιμοποιούνται για προσωρινή συγκόλληση εργασιών, σαν αντιερεθιστική ουσία μετά τον τροχισμό και σαν ουδέτερο στρώμα.
Οι ενισχυμένες κονίες ZnO, καθώς και οι κονίες EBA μπορούν να χρησιμοποιηθούν άνετα σαν μόνιμο συγκολλητικό μέσο, λόγω της υψηλής αντοχής τους.
Οι πολυκαρβοξυλικές κονίες, λόγω της καλής βιολογικής συμπεριφοράς, του δεσμού τους με τις οδοντικές ουσίες και των υψηλών τιμών μηχανικών ιδιοτήτων τους, έχουν αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό τις κονίες φωσφορικού ψευδαργύρου. Είναι σήμερα το κατ' εξοχήν χρησιμοποιούμενο υλικό για συγκόλληση ακίνητων αποκαταστάσεων.
Οι υαλοϊονομερείς κονίες έχουν άμεση και αναντικατάστατη εφαρμογή σε περιπτώσεις αυχενικών διαβρώσεων, χωρίς την παρασκευή κοιλότητας.
Σκευάσματά τους μπορεί να χρησιμοποιηθούν και για συγκόλληση προσθετικών εργασιών, με πολύ ικανοποιητικό αποτέλεσμα.
Στην κατηγορία των ρητινωδών κονιών, οι εφαρμογές είναι πολύ περιορισμένες και εξειδικευμένες. Οι ακρυλικές κονίες χρησιμοποιούνται μόνο για συγκόλληση ή επιδιόρθωση σπασμένων όψεων (Veneer) και

οι ρητινώδεις κονίες Bis-GMA για συγκόλληση ορθοδοντικών αγκίστρων (Brackets) και μεταλλικών γεφυρών μετά από αδροποίηση της αδαμαντίνης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Barry T.I., Clinton D.J., Wilson A.D.: The structure of a glass ionomer cement and its relationship to the setting process. J. Dent. Res. 58: 1072, **1979.**

Chamberlain B.B., Pawers J.M.: Physical and mechanical properties of three zink polyacrylate dental cements. Mich. Dent. Assoc. J. 58: 494, **1976.**

Crisp S., Jennings M.A., Wilson A.D.: A study of temperature changes occuring in the setting dental cements J. Oral Reh. 5: 139, **1978.**

Drauer G.M., Stansburry J.W. and Argeutar M.: Development of high-strength, acrylic resin - Compatible adhesive cements, J. Dent. Res. 62: 366, **1983.**

Fanst J.B., Grego G.N., Fan P.L., Pawers J.M.: Handling characteristics and cost of thirteen direct bonding orthodontic cements Mich. Dent. Assoc. J. 60: 419, **1978.**

Mc Laughlin G., Foerth D.: Composite bonding of etched metal bridges Gen. Dent. 30: 132, **1982.**

Mesu F.P.: Degradation of luting cements measured in vitro J.Den.Res. 61: 655, **1982.**

Mitchem J.C. and Gronas D.G.: Clinical evaluation of cement solubility J. Prosth. Dent. 40: 453, **1978.**

Negm M.M, Beech D.R. and Grant A.A.: An evaluation of mechanical and adhesive properties of polycarboxylate and glass ionomer cements J. Oral. Rehab. 9: 161, **1982.**

Oilo G.: Bond Strength of new ionomer cements to dentin. Scand. J. of Dent. Res. 89: 344, **1981.**

Silvey R.G. and Myer GE: Clinical Studies of dental cements VI. A study of zink phosphate, EBA reinforced Zink-oxide-eugenol and polyacrylic acid cements as luting agents in fixed prostheses J.Dent. Res. 56: 1215, **1977.**

Smith D.C.: Dental cements: Current status and future prospects. Dent. Clin. North. Am. 27: 763, **1983.**

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Wilson AD: The Chemistry of dental cements, Chem. Soc. Rev. 7: 265, **1978.**

Χρηστίδου Ειρ.: Εργαστηριακή μελέτη ορισμένων παραγόντων (pH, θερμοκρασίας, αναλογίας σκόνης - υγρού) που επηρεάζουν την απορρόφηση - διάλυση των υαλοϊονομερών κονιών σε τεχνητό σάλιο συναρτήσει του χρόνου. Διδακτορική διατριβή. Αθήνα **1991.**

23. Σύνθετες ρητίνες

Γιώργος Ηλιάδης

23.1. Εισαγωγή

Η ανακάλυψη των χημικά πολυμεριζόμενων ακρυλικών ρητινών αποτέλεσε σταθμό στις προσπάθειες για την αισθητική εξομοίωση των εμφράξεων με τον οδοντικό φραγμό. Πάρα πολλά σκευάσματα ακρυλικών ρητινών κατασκευάστηκαν μετά τα τέλη της δεκαετίας του 1950 με βάση το σύστημα υγρού - σκόνης μεθακρυλικού μεθυλίου (MMA) και πολυμεθακρυλικού μεθυλίου (PMMA) με ενεργοποίηση από το συνδυασμό υπεροξειδίου του βενζολίου - αμίνης. Κατά την κλινική όμως εφαρμογή τους παρουσιάστηκαν πάρα πολλά προβλήματα

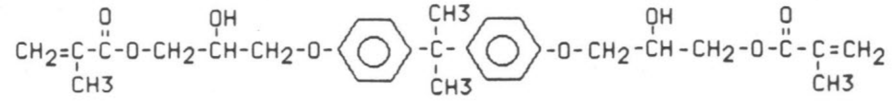
Συνοπτικά η χρήση των ακρυλικών ρητινών ως κύριο εμφρακτικό υλικό, είχε τα ακόλουθα μειονεκτήματα: Μεγάλη συστολή πολυμερισμού και αποτριβή, μεγάλο συντελεστή θερμικής διαστολής, αυξημένη απορρόφηση νερού, ελλειπή προσαρμογή στα τοιχώματα της κοιλότητας με ανάπτυξη μεγάλου περιεμφρακτικού χώρου, έντονες χρωματικές αλλοιώσεις και τοξικότητα της περίσσειας του μεθακρυλικού μονομερούς (MMA).

Η συνεχής όμως έρευνα στον τομέα των πολυμερών οδήγησε στη σύνθεση μιας νέας κατηγορίας υλικών με ουσιαστικές βελτιώσεις που ονομάστηκαν σύνθετες ρητίνες (composite resins). Κύριο χαρακτηριστικό τους ήταν η ενίσχυση του οργανικού υποστρώματος με κόκκους χαλαζία (κρυσταλλικό SiO_2) καλυμμένους με σιλάνια, ώστε οι τελευταίοι να ενσωματώνονται στην οργανική μήτρα μέσω ομοιοπολικών δεσμών. Παράλληλα το μονομερές αντικαταστάθηκε από διδύναμα παράγωγα του μεθακρυλικού μεθυλίου μεγάλου μοριακού βάρους, με κύριο εκπρόσωπο το γλυκιδιλικό μεθακρύλιο της διφαινόλης -Α ή BISGMA (Εικ.23.1.).

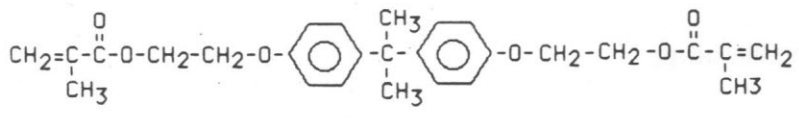
Η νέα ρητίνη παρουσίασε καλύτερες ιδιότητες από τις κοινές ακρυλικές και σε συνδυασμό με την τεχνική της αδροποίησης αποτέλεσε τη βάση της εξάπλωσης των συνθέτων ρητινών σχεδόν σ' όλους τους τομείς της κλινικής οδοντιατρικής. Οι πρόσφατες εξελίξεις στην παρασκευή των συνθέτων ρητινών είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολλών τύπων με βελτιωμένα χαρακτηριστικά ως προς την αρχική σύνθεση την οποία είχε προτείνει ο Bowen το 1963.

Τα σύγχρονα σκευάσματα ανάλογα με το σύστημα ενεργοποίησης τους, που σχετίζεται άμεσα με τη διαδικασία της κλινικής εφαρμογής τους, διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

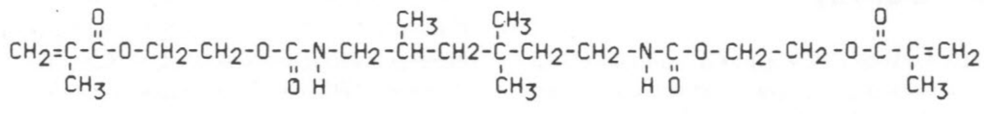
α. Χημικά πολυμεριζόμενα ή αυτοπολυμεριζόμενα σκευάσματα σε διφασική μορφή,



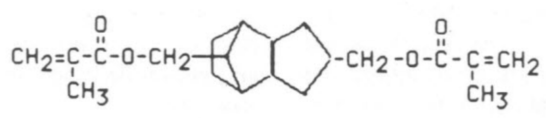
BISGMA



BISEMA



UEDMA



TCDDMA

Εικ. 23.1. Τύποι βασικών μονομερών συνθέτων ρητινών.

συνήθως πάστας-πάστας, που ενεργοποιούνται με ανάμιξη.

β. Πολυμεριζόμενα σκευάσματα με έκθεση σε ακτινοβολία, που παράγεται από ειδικές λυχνίες. Η τελευταία κατηγορία περιλαμβάνει υλικά τα οποία πολυμερίζονται με υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία. Και στις δύο περιπτώσεις τα υλικά είναι μονοφασικά.

γ. Σκευάσματα διπλού μηχανισμού ενεργοποίησης (χημικά πολυμεριζόμενα και φωτοπολυμεριζόμενα) σε μορφή πάστας-πάστας. Τα σκευάσματα αυτά μετά την ανάμιξη τους φωτοπολυμερίζονται, ενώ η αντίδραση πολυμερισμού τους συνεχίζεται από το χημικό σκέλος σε αδιαφανείς στο φως περιοχές.

δ. Θερμοφωτοπολυμεριζόμενα σκευάσματα. Αφορούν κυρίως ένθετες και επένθετες εμφράξεις από σύνθετες ρητίνες, όπου μετά τον αρχικό φωτοπολυμερισμό, το υλικό υποβάλλεται σε δεύτερο κύκλο φωτοπολυμερισμού σε ειδικούς κλίβανους υπό θερμοκρασία 75 - 90°C.

23.2. Σύσταση συνθέτων ρητινών

Ανεξάρτητα από τον τύπο της, κάθε σύνθε-

τη ρητίνη αποτελείται από τα εξής:

- Μονομερές ή βασικό μονομερές (monomer)
- Συμμονομερές ή διαλύτη (comonomer ή dilutor)
- Αναστολέα πολυμερισμού (inhibitor)
- Σταθεροποιητή υπεριώδους (UV stabilizer)
- Ενισχυτικές ουσίες (reinforcing fillers)
- Συζευκτικό παράγοντα (coupling agent)
- Ενεργοποιητικούς παράγοντες (activators - initiators)
- Χρωστικές (pigments)

23.2.1. Βασικό μονομερές

Τα περισσότερα σύγχρονα σκευάσματα εξακολουθούν να βασίζονται στη ρητίνη BISGMA. Τα πλεονεκτήματα που παρέχει η BISGMA είναι: Σταθερότητα φάσης λόγω της παρουσίας των αρωματικών πυρήνων, ικανότητα δημιουργίας ισχυρού διασταυρούμενου πλέγματος λόγω της παρουσίας δύο δραστικών ακραίων μεθακρυλικών ομάδων, αντοχή στην υδρόλυση και καλύτερη βιοσυμβατότητα από το ΜΜΑ.

Το μεγάλο όμως ιξώδες της BISGMA δημιουργεί έντονα προβλήματα θιξοτροπίας, γι' αυτό αραιώνεται με ρητίνες μικρότερου μοριακού βάρους που ονομάζονται συμμονομερή ή διαλύτες. Η αναλογία του μίγματος σε BISGMA κυμαίνεται συνήθως από 40-70%. Φυσικά η προσθήκη διαλυτών αλλοιώνει τις ιδιότητες του πλέγματος. Επιπλέον τα -ΟΗ της BISGMA έχουν ενοχοποιηθεί για την κάπως αυξημένη απορρόφηση νερού που παρουσιάζει η ρητίνη σε σχέση με άλλα παράγωγα. Παράλληλα η αντίδραση πολυμερισμού της BISGMA αναστέλλεται ισχυρά από το ατμοσφαιρικό οξύγονο. Τέλος, η BISGMA βρίσκεται σε μείγμα τεσσάρων ισομερών μορφών με προσμίξεις από τη διαδικασία παραγωγής της, που επηρεάζουν τη χρωματική της απόδοση.

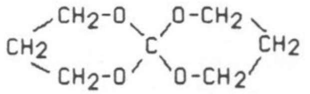
Κατά καιρούς, προτάθηκαν διάφορες νέες συνθέσεις μονομερών στην προσπάθεια να ξεπερασθούν τα μειονεκτήματα της BISGMA όπως η απομάκρυνση των -ΟΗ στο παράγωγο BISEMA, η ουρεθάνη UEDMA, οι διμεθακρυλικοί εστέρες του τρικυκλοδεκανίου TCCDMA (Εικ. 23.1.) και τα ολιγομερή της BISGMA με πολυκαρβονικές ενώσεις.

Αν και τα μόρια των νέων μονομερών διαφέρουν σημαντικά από την BISGMA, δεν προσφέρουν ουσιαστικές βελτιώσεις στην απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού, ενώ η ευαισθησία τους στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο παραμένει η ίδια.

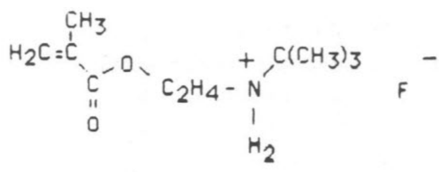
Το γενικότερο πρόβλημα στην αναζήτηση ενός ιδανικού βασικού μονομερούς ανάγεται στη σύνθεση ενός μορίου με ισχυρό σκελετό, άρα μεγάλο μοριακό βάρος (Μ.Β.) και ευκίνητες ακραίες μεθακρυλικές ομάδες, ώστε να αντιδρούν εύκολα και με μεγάλη απόδοση.

Οι δύο όμως αυτές συνθήκες αλληλοαντικρούονται γιατί μεγάλο Μ.Β. συνεπάγεται πολύπλοκη στερεοδομή με συνέπεια μείωση της κινητικότητας των ακραίων διπλών δεσμών, έστω και αν οι τελευταίοι αυξηθούν σε αριθμό. Γι' αυτό αρκετοί κατασκευαστές αρκούνται στα μίγματα δύο ή τριών μονομερών μέσου Μ.Β. ή ολιγομερών μικρού Μ.Β. Αξίζει πάντως να τονισθούν δύο συνθέσεις μονομερών που πρότειναν οι Thompson και συν. και οι Wright και Rawls. Η πρώτη αφορά την παρασκευή μονομερούς μηδενικής συστολής πολυμερισμού με την προσθήκη σε κλασσικές συνθέσεις 15 - 20% σπιροορθοανθρακικού διμεθυλενίου (Εικ. 23.2.). Οι δακτύλιοι του DMSOC κατά τον πολυμερισμό διασπώνται και το μόριό του διαστέλλεται αντιρροπώντας τη συστολή του μονομερούς.

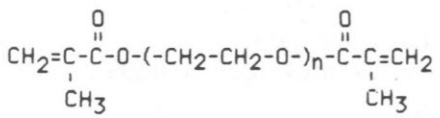
Η δεύτερη σύνθεση αφορά την ενσωμάτωση t-BAEMA - HF (t-βουτυλαμινοαιθακρυλικό υδροφθόριο) στο μονομερές της ρητίνης, σε περιεκτικότητα 16 - 32% (Εικ. 23.2.). Το t-BAEMA - HF είναι μια ιοντεναλλακτική ρητίνη η οποία παρέχει ιόντα F^- στο στοματικό περιβάλλον. Ο ρυθμός όμως απελευθέρωσης ιόντων F^- δεν είναι σταθερός, γι' αυτό δεν βρίσκει εφαρμογή σε μόνιμα εμφρακτικά υλικά.



DMSOC



t BAEMA - HF



nEGDMA

Εικ. 23.2. Τύποι DMSOC, t - BAEMA - HF και γενικός τύπος παραγώγων αιθυλενογλυκόλης (n = 1, 2, 3, 4).

23.2.2. Συμμονομερές

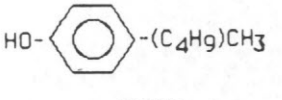
Χρησιμοποιείται αποκλειστικά για τη ρύθμιση του ιξώδους του βασικού μονομερούς σε αναλογία 30 - 40% κ.β. Κυριότερες ενώσεις είναι τα μεθακρυλικά παράγωγα της αιθυλενογλυκόλης (Εικ. 23.2.).

Εκτός από τις αλλοιώσεις που προκαλούν τα συμμονομερή στην αντοχή του πλέγματος του βασικού μονομερούς, παρουσιάζουν μεγαλύτερη τοξικότητα, αυξημένη συστολή πολυμερισμού και μεγάλο συντελεστή θερμικής διαστολής.

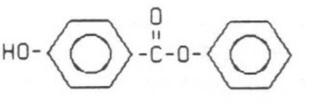
Η απόδοση όμως της αντίδρασης πολυμερισμού τους είναι μεγαλύτερη εκείνης των βασικών μονομερών, λόγω μικρότερης στερεοχημικής παρεμπόδισης που οφείλεται στην απλούστερη δομή τους. Τελευταία αποφεύγεται η χρήση των δομών $(CH_2CH_2O)_n$ στα συμμονομερή, επειδή αυξάνουν σημαντικά την απορρόφηση νερού γι' αυτό και αντικαθίστανται από δομές $(CH_2)_n$ που προτάθηκαν από τον Braden.

23.2.3. Αναστολέας πολυμερισμού

Πρόκειται για ουσίες που προστίθενται σε μικρές συγκεντρώσεις (10 - 100 ppm) στα σκευάσματα των συνθέτων ρητινών, ώστε να εμποδίζουν τον αυτόματο πολυμερισμό των μονομερών με την πάροδο του χρόνου. Η υδροκινόνη και ο μεθυλεστέρας της που έβρισκαν παλιότερα εκτεταμένη εφαρμογή έχουν σήμερα εκτοπιστεί από το βουτυλιωμένο υδροτοξυτολουένιο (BHT) (Εικ. 23.3.), το οποίο εξασφαλίζει καλύτερη χρωματική απόδοση. Οι φαινολικοί αναστολείς αυτού του τύπου χρησιμοποιούνται στα αυτοπολυμεριζόμενα σκευάσματα και επιβραδύνουν αρχικά την ταχύτητα πολυμερισμού τους. Για τα πολυμεριζόμενα με υπεριώδη ακτινοβολία σκευάσματα χρησιμοποιείται πάλι BHT, αλλά σε μικρότερη συγκέντρωση. Η ίδια ένωση χρησιμοποιείται επίσης στα φωτοπολυμεριζόμενα υλικά, αν και το ρόλο του αναστολέα, όταν δεν υπάρχει φως, αναλαμβάνει εν μέρει ο φωτοκαταλύτης.



BHT



σαλικυλικό φαινύλιο

Εικ. 23.3. Τύποι BHT και σαλικυλικού φαινυλίου.

23.2.4. Σταθεροποιητής υπεριώδους

Τα μονομερή και πολυμερή των σύνθετων ρητινών παρουσιάζουν μια ενδογενή τάση να αλλάζουν χρώμα με την πάροδο του χρόνου, ιδιαίτερα όταν εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Για να αντιμετωπισθεί αυτό το φαινόμενο προστίθενται σε μικρή συγκέντρωση ουσίες, οι οποίες απορροφούν εκλεκτικά την υπεριώδη ακτινοβολία. Η εκτεταμένη χρήση των βενζοκινονών που γινόταν παλαιότερα έχει πλέον εγκαταληφθεί. Σήμερα χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά το σαλικυλικό φαινύλιο. (Εικ. 23.3.), κρυσταλλικό υλικό με μεγάλη καθαρότητα. Στα πολυμεριζόμενα με ακτινοβολία υλικά οι συγκεντρώσεις των σταθεροποιητών είναι μειωμένες, επειδή η εκλεκτική δράση τους σε μήκη κύματος 360-450 nm ελαττώνει την ένταση της ακτινοβολίας ενεργοποίησης.

23.2.5. Ενισχυτικές ουσίες

Αποτελούν τη φάση διασποράς των συνθέτων ρητινών και την κύρια ενισχυτική ουσία του πολυμερούς πλέγματος. Ανάλογα με το σχήμα και το μέγεθός τους, διακρίνονται σε τέσσερεις βασικές κατηγορίες (Πίν. 23.1.). Επειδή ο τύπος και η περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ουσίες επηρεάζουν άμεσα την εργαστηριακή και κλινική συμπεριφορά των συνθέτων ρητινών, η ταξινόμηση των ενισχυτικών ουσιών χρησιμοποιείται ως κριτήριο κατάταξης των εμπορικών σκευασμάτων συνθέτων ρητινών. Η κατάταξη αυτή προς το παρόν δεν έχει γίνει επίσημα αποδεκτή.

Πίνακας 23.1. Κατάταξη ενισχυτικών ουσιών συνθέτων ρητινών.

Α. Μακρόκοκκες ενισχυτικές ουσίες
- 1. Παραδοσιακές
- 2. Λεπτόκοκκες
- 3. Υπερλεπτόκοκκες

Β. Μικρόκοκκες ενισχυτικές ουσίες
- 1. Ομοιογενείς μικρόκοκκες
- 2. Μη ομοιογενείς μικρόκοκκες με προπολυμερισμένα συμπλέγματα
  - α. Ακανόνιστου σχήματος
  - β. Σφαιρικού σχήματος
  - γ. Συσσωματώματα
  - δ. Συντηγμένα συσσωματώματα
  - ε. IPN

Γ. Υβριδικοί τύποι ενισχυτικών ουσιών

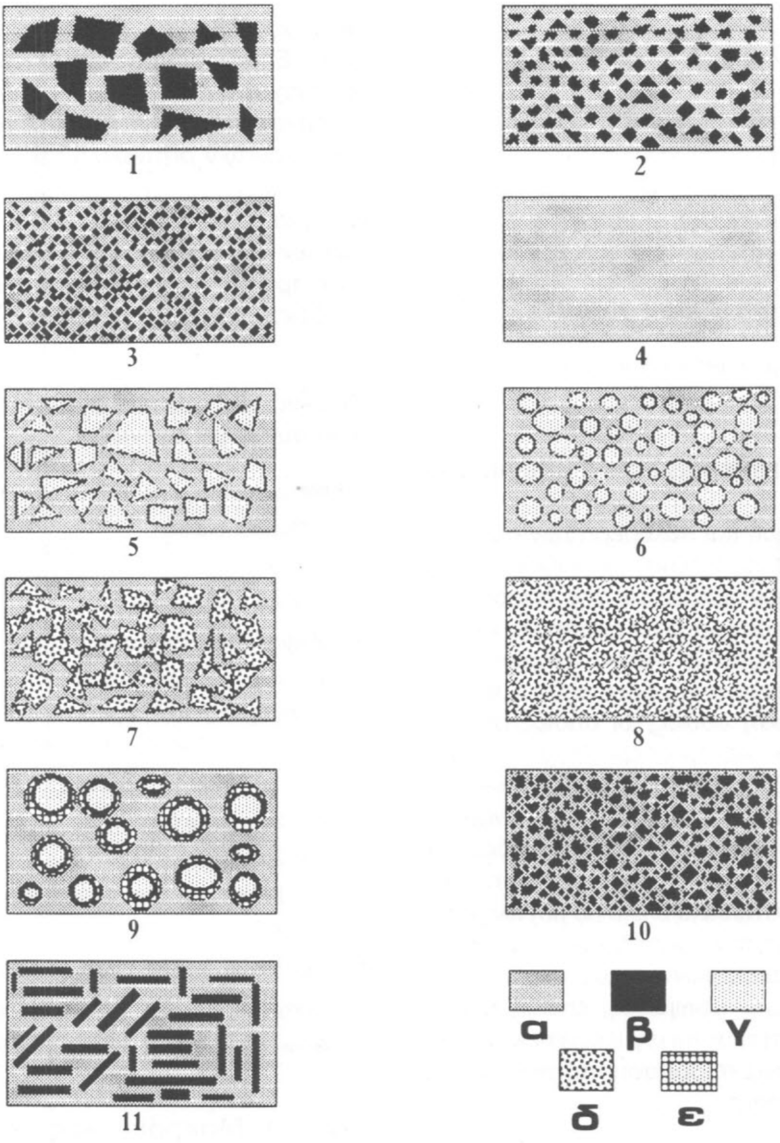
Δ. Ενισχυτικές ουσίες από κεραμικές ίνες

Ε. Ακτινοσκιερές ενισχυτικές ουσίες

23.2.5.1. Μακρόκοκκες ενισχυτικές ουσίες

1. Παραδοσιακές (Εικ. 23.4.1.)

Πρόκειται για ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν στα αρχικά σκευάσματα σε περιεκτικότητα 60-70% κ.β. Κύριος εκπρόσωπος ήταν



Εικ. 23.4. Σχεδιαγραμματική απεικόνιση των διαφόρων τύπων ενισχυτικών ουσιών σε σκευάσματα συνθέτων ρητινών. 1. Παραδοσιακές, 2. Λεπτόκοκκες, 3. Υπερλεπτόκοκκες, 4. Ομοιογενείς μικρόκοκκες, 5. Μη ομοιογενείς μικρόκοκκες με προπολυμερισμένα συμπλέγματα ακανονίστου σχήματος, 6. Μη ομοιογενείς μικρόκοκκες με σφαιρικά προπολυμερισμένα συμπλέγματα, 7. Μη ομοιογενείς μικρόκοκκες με ακανόνιστα συσσωματώματα, 8. Μη ομοιογενείς μικρόκοκκες με συντηγμένα συσσωματώματα, 9. Σκευάσματα IPN, 10. Υβριδικές ενισχυτικές ουσίες, 11. Ενισχυτικές ουσίες από κεραμικές ίνες, α. οργανική μήτρα, β. ανόργανες ενισχυτικές ουσίες, γ. ενισχυτικές ουσίες από προπολυμερισμένα συμπλέγματα, δ. ενισχυτικές ουσίες από προπολυμερισμένα συσσωματώματα, ε. ενισχυτικές ουσίες IPN.

ο κρυσταλλικός χαλαζίας (SiO_2) με κατανομή μεγέθους 10 - 100 μm. Η επιλογή του χαλαζία προσέφερε το πλεονέκτημα της άριστης αισθητικής, της φυσικής οπτικής διαύγειας και της χημικής αδράνειας. Μειονεκτούσε όμως, λόγω της πολύ μεγάλης σκληρότητάς του και του μεγάλου συντελεστή θερμικής διαστολής. Η σκληρότητα ειδικά, δυσκόλευε σημαντικά τη λείανση των σκευασμάτων αυτού του είδους, οδηγώντας σε αδρή επιφανειακή μορφολογία που επιτάχυνε την αποτριβή της έμφραξης και την χρωματική της αλλοίωση. Επιπλέον η μεγάλη διαφορά της σκληρότητας ενισχυτικών ουσιών και οργανικού υποστρώματος είχε σαν αποτέλεσμα ανισοτροπία στη μετάδοση των εξωτερικών τάσεων μέσα στο υλικό. Σήμερα η ομάδα αυτή έχει παραγκωνισθεί από άλλες μορφές.

2. Λεπτόκοκκες (Εικ. 23.4.2.)

Η εξέλιξη της τεχνολογίας των λειοτριπτικών μέσων επέτρεψε τη σημαντική μείωση της διασποράς του μεγέθους των ενισχυτικών ουσιών σε εύρος 2 - 30 μm με μέσο μέγεθος κόκκων 10 μm. Έτσι δημιουργήθηκε μια νέα γενιά υλικών με καλύτερη επιφανειακή μορφολογία και ανθεκτικότητα στην αποτριβή εκείνης των παραδοσιακών υλικών.
Αξιόλογη προσπάθεια για τη βελτίωση της επιφανειακής μορφολογίας ήταν η αντικατάσταση του χαλαζία από βοριοπυριτικές, βαριο-βοριοπυριτικές και λιθιοαργιλιοπυριτικές υάλους, οι οποίες είναι πιο μαλακές από τον χαλαζία και παρουσιάζουν το φαινόμενο της αρνητικής διαστολής. Δηλαδή, με την αύξηση της θερμοκρασίας συστέλλονται, βελτιώνοντας τα χαρακτηριστικά θερμικής διαστολής των συνθέτων ρητινών. Αν και οι ενισχυτικές ουσίες αυτού του τύπου χρησιμοποιούνται σε αρκετά εμπορικά σκευάσματα, υπάρχουν επιφυλάξεις ως προς την πιθανότητα υπέρμετρης φόρτισης της ζώνης των σιλανίων με τα οποία συνδέεται η ενισχυτική ουσία στο πλέγμα.
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η χρήση ενισχυτικών ουσιών ZrO_2 ή συνδυασμών ZrO_2 / SiO_2. Το ZrO_2 έχει τη χαρακτηριστική ιδιότητα ενώ είναι κρυσταλλικό οξείδιο να απορροφά τις ασκούμενες τάσεις και να παραμορφώνεται εν μέρει, μειώνοντας τις μεταφερόμενες τάσεις στη μάζα του υλικού. Έτσι αποφεύγεται η ανάπτυξη ρωγμών στην οργανική μήτρα και κατ' επέκταση οι διεργασίες αποδόμησης μετά τη μασητική φόρτιση. Πολλοί τύποι λεπτόκοκκων ρητινών συνδυάζονται σε υβριδικού τύπου σκευάσματα.

3. Υπερλεπτόκοκκες (Εικ. 23.4.3.)

Οι συνεχείς βελτιώσεις στον τομέα των ενισχυτικών ουσιών οδήγησαν στην παρασκευή υπερλεπτόκοκκων τύπων με μέσο μέγεθος 0,1-3 μm και περιορισμό της μέχρι τότε ευρείας κατανομής μεγέθους των ενισχυτικών ουσιών έτσι ώστε το 95% του πλήθους τους να είναι μικρότερο των 3 μm. Κατ' αυτό τον τρόπο επιτεύχθηκε μεγάλη κατ' όγκο περιεκτικότητα και πυκνότητα ενισχυτικών ουσιών, ενώ η διακοκκική απόσταση μειώθηκε σημαντικά. Αποτέλεσμα αυτών των βελτιώσεων ήταν η αύξηση των τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων, της αντοχής στην αποτριβή και μείωση της επιφανειακής αδρότητας μετά τη λείανση.
Πολλά σύγχρονα σκευάσματα συνθέτων ρητινών βασίζονται σε υπερλεπτόκοκκες ενισχυτικές ουσίες, είτε αμιγείς, είτε σε συνδυασμούς υβριδικών μορφών. Σε αρκετές αμιγείς μορφές χρησιμοποιούνται ενισχυτικές ουσίες σφαιρικού σχήματος για καλύτερη εσωτερική κατανομή των ασκούμενων τάσεων.

23.2.5.2. Μικρόκοκκες ενισχυτικές ουσίες

1. Ομοιογενείς μικρόκοκκες (Εικ. 23.4.4.)

Η ανάγκη για τη βελτίωση της επιφανειακής μορφολογίας των σύνθετων ρητινών οδήγησε στην τροποποίηση της τεχνικής παρασκευής ενισχυτικών ουσιών. Η νέα μέθοδος αφορούσε την ενσωμάτωση στο μονομερές κολλοειδούς ή άμορφου χαλαζία, διαμέτρου 40 nm, το οποίο παράγεται με διαδοχικές κατεργασίες υδρόλυσης και πυρόλυσης κρυσταλλικού SiO_2.
Τα πλεονεκτήματα της νέας μορφής των ενισχυτικών ουσιών ήταν η άψογη αισθητική, επειδή το μέγεθός τους ήταν μικρότερο από τα μήκη κύματος του ορατού φωτός (450-700 nm), η άριστη επιφανειακή μορφολογία και η μεγάλη λειαντική ικανότητα με ταυτόχρονη απόδοση της στιλπνότητας της αδαμαντίνης.
Η κατευθείαν όμως ενσωμάτωση του άμορφου SiO_2 στο οργανικό υπόστρωμα των συνθέτων ρητινών δημιουργούσε έντονα θιξοτροπικά προβλήματα, όταν η περιεκτικότητά τους έφτανε το κρίσιμο όριο 40-50% κ.β. λόγω της εξαιρετικά μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσίαζαν οι κόκκοι (50 - 200 m^2/gr). Οι περιεκτικότητες αυτές φυσικά δεν εξασφαλίζουν ικανοποιητικές ιδιότητες, γι' αυτό και τα ομοιογενή μικρόκοκκα υλικά δεν έγιναν εμπορικά διαθέσιμα, εκτός από μια σύνθεση με μέσο μέγεθος κόκκων 200 nm αποκλειστικά για οπίσθια δόντια, χωρίς επιτυχία.

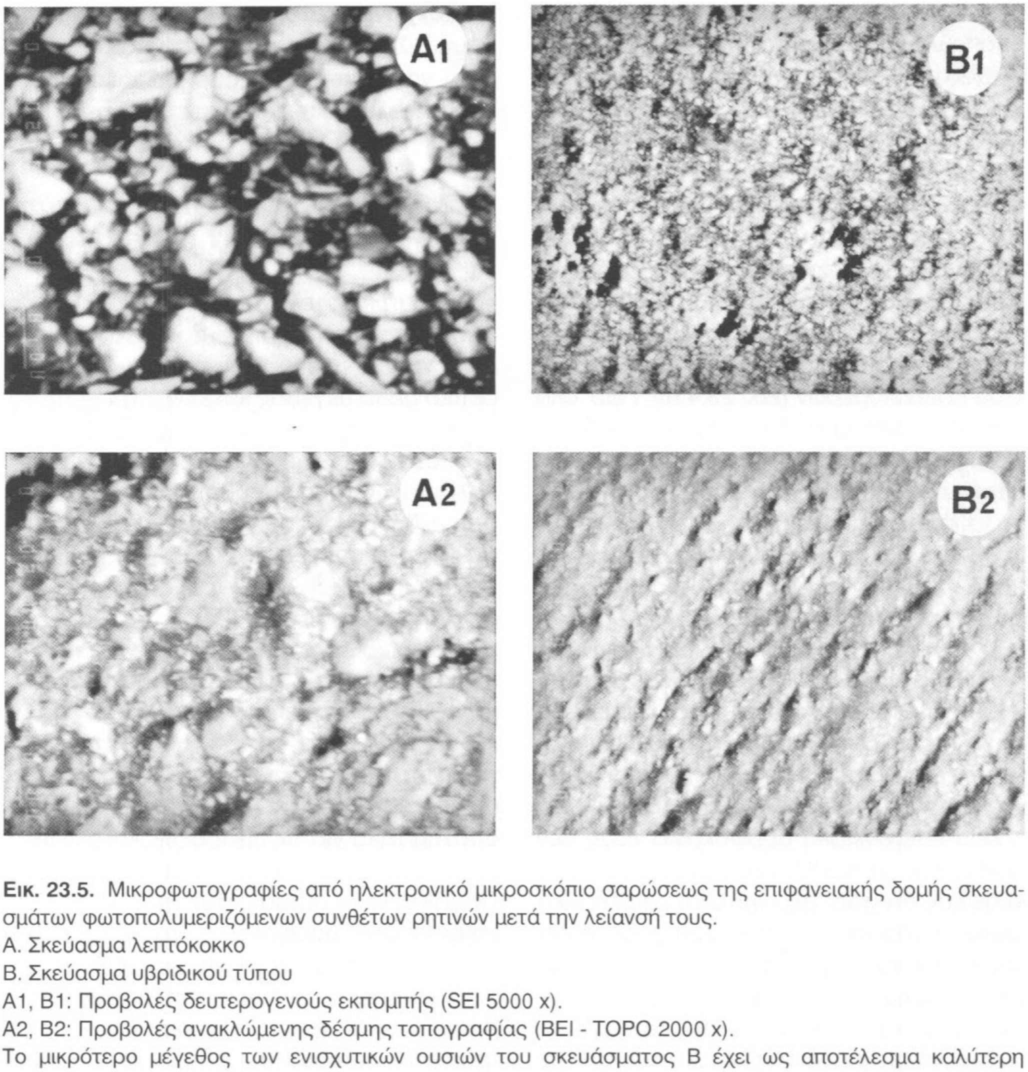
2. Μη ομοιογενείς μικρόκοκκες με προπολυμερισμένα συμπλέγματα (Εικ. 23.4.5 - 9.)

Για να παρακαμφθούν τα προβλήματα της θιξοτροπίας των προηγούμενων συνθέσεων επινοήθηκε μια επιπρόσθετη επεξεργασία των μικροκόκκων ουσιών με θερμοπολυμεριζόμενη ρητίνη ίδιας σύστασης με το βασικό μονομερές. Οι μικροί κόκκοι κατά την επεξεργασία συνενώνονται σε συμπλέγματα με την ρητίνη που στη συνέχεια λειοτρίβονται. Έτσι προκύπτουν ενισχυτικές ουσίες μεγαλύτερου μεγέθους που αναφέρονται ως προπολυμερισμένα πλέγματα ή ως οργανικές ενισχυτικές ουσίες (organic fillers) και μπορούν να ενσωματωθούν ευκολότερα στο υπόστρωμα. Ανάλογα με το σχήμα των συμπλεγμάτων τα σκευάσματα αυτής της κατηγορίας διακρίνονται σε ακανόνιστα, σφαιρικά, και συσσωματώματα, απλά ή συντηγμένα (Εικ. 23.4.5 - 8). Οι περισσότεροι εμπορικοί τύποι μικρόκοκκων ρητινών ανήκουν στην ομάδα των ακανόνιστων, επειδή το σχήμα αυτό προσφέρει αυξημένη μηχανική συγκράτηση προπολυμερών και οργανικού πλέγματος.
Θα πρέπει όμως να τονιστεί ότι μ' αυτόν τον τρόπο το ουσιαστικό, ανόργανο φορτίο παρέμενε στα επίπεδα των ομοιογενών μικρόκοκκων. Απλά ο προπολυμερισμός των συμπλεγμάτων ενίσχυε κάπως τις μηχανικές ιδιότητες του πλέγματος, επειδή το θερμικά πολυμεριζόμενο μονομερές έχει μεγάλη απόδοση μετατροπής διπλών δεσμών. Στις σύνθετες ρητίνες αυτού του τύπου το κολλοειδές SiO_2 ήταν καλυμένο με συζευκτικούς παράγοντες.
Στα υλικά αυτής της κατηγορίας η σύνδεση των προπολυμερισμένων συμπλεγμάτων με το οργανικό υπόστρωμα γίνεται μέσω διάχυσης του μονομερούς της ρητίνης στο πλέγμα του προπολυμερούς συμπλεγμάτων. Ο δεσμός όμως ο οποίος αναπτύσσεται λόγω του μεγάλου βαθμού πολυμερισμού των προπολυμερών είναι ασθενής.
Το σημείο αυτό αποτέλεσε βασικό μειονέκτημα λόγω αποκολλήσεων των ενισχυτικών ουσιών. Για να παρακαμφθεί το πρό-

βλημα προτάθηκε ειδική επεξεργασία των προπολυμερών με παράγωγα ΜΜΑ και PMMA ώστε να επιτυγχάνεται η ισχυρή ομοιοπολική σύνδεση των ενισχυτικών ουσιών με το πλέγμα της ρητινώδους μήτρας. Η επεξεργασία αυτή εφαρμόστηκε σε σκευάσματα με ακανόνιστες και σφαιρικές προπολυμερισμένες ενισχυτικές ουσίες, με αποτέλεσμα βελτίωση της σύνδεσης προπολυμερούς πλέγματος. Τα σκευάσματα αυτά ονομάστηκαν IPN (integrated prepolymer network) ή σκευάσματα με ολοκληρωμένο δίκτυο προπολυμερών (Εικ. 23.4.9.). Παρ' όλα αυτά η επικαλυμμένη περιοχή των κόκκων παρουσίασε έντονη απορρόφηση νερού και υδρολυτική αστάθεια με αποτέλεσμα καταστροφή του σημείου σύνδεσης.
Σε γενικές γραμμές τα μικρόκοκκα υλικά παρουσιάζουν αρκετά προβλήματα. Έχουν μικρότερη αντοχή στον διαμετρικό εφελκυσμό και την κάμψη τριών σημείων, μικρότερη σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας από τα μακρόκοκκα. Επιπλέον παρουσιάζουν μικρότερη αντοχή στη θλίψη, μεγαλύτερη απορρόφηση νερού και αυξημένο συντελεστή θερμικής διαστολής. Αν και η λεία επιφανειακή μορφολογία τους δεν ευνοεί την αποτριβή, νεότερες έρευνες απέδειξαν ότι παρ' όλα αυτά τα μικρόκοκκα υλικά αποδομούνται ταχύτερα από τις άλλες κατηγορίες με τελείως όμως διαφορετικό μηχανισμό. Η αυξημένη περιεκτικότητά τους σε οργανικό υπόστρωμα οδηγεί σε αυξημένη απορρόφηση νερού, το οποίο με τη σειρά του προκαλεί υδρολυτική διάσπαση τόσο του οργανικού πλέγματος όσο και των ίδιων των μικρόκοκκων ενισχυτικών ουσιών. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο μηχανισμός της κολλοειδούς υδρολυτικής διάσπασης του SiO_2. Λόγω της αυξημένης εσωτερικής ελεύθερης ενέργειας οι άτακτα κατανεμημένοι δεσμοί Si-O-Si προσβάλλονται από το νερό παράγοντας Si-OH με ταυτόχρονη κατακρήμνιση της αρχικής δομής. Σήμερα τα μικρόκοκκα υλικά αρχίζουν να εκτοπίζονται από υβριδικές μορφές υπερλεπτόκοκκων σκευασμάτων.

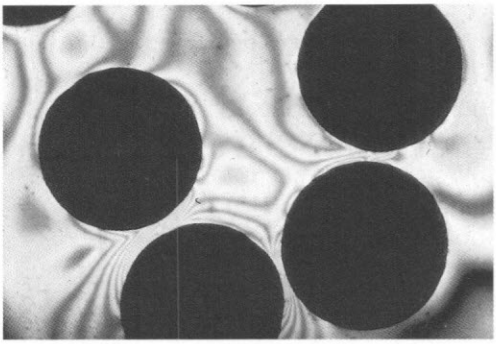
23.2.5.3. Υβριδικοί τύποι ενισχυτικών ουσιών (Εικ. 23.4.10.)

Η μείωση στο ελάχιστο της διακοκκικής απόστασης επιτεύχθηκε με τον συνδυασμό 2 ή 3 τύπων ενισχυτικών ουσιών με διαφορετικό μέσο μέγεθος κόκκων, έτσι ώστε τα μικρότερα μεγέθη να παρεμβάλλονται στους κενούς χώρους που άφηναν τα μεγαλύτερα και τους οποίους κατελάμβανε η ρητινώδης μήτρα. Παρ' όλα αυτά σε ορισμένα σκευάσματα έγιναν συνδυασμοί λεπτόκοκκων με μη ομοιογενείς μικρόκοκκες ενισχυτικές ουσίες.
Οι υβριδικοί τύποι ενισχυτικών ουσιών όπως αναμένεται βελτιώνουν σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων ρητινών και ιδιαίτερα την αντοχή τους στην αποτριβή. Αυτός ήταν και ο λόγος που υβριδικά σκευάσματα άρχισαν να χρησιμοποιούνται συστηματικά για τις εμφράξεις κοιλοτήτων I και II ομάδων οπισθίων δοντιών.
Παράλληλα οι οπτικές ιδιότητες και η λεία επιφανειακή μορφολογία τους προσφέρουν ικανοποιητική αισθητική (Εικ. 23.5.) Τα περισσότερα σκευάσματα συνθέτων ρητινών για χρήση σε οπίσθια δόντια (posterior composites) ή για ενιαία χρήση σε πρόσθια και οπίσθια δόντια (universal composites) ανήκουν στην κατηγορία των υβριδικών τύπων.
Τα τελευταία χρόνια κατορθώθηκε η κατασκευή συνθέτων ρητινών εξαιρετικά μεγάλης περιεκτικότητας σε ενισχυτικές ουσίες της τάξης του 83 - 85% κ.β. Με τη βοήθεια ηλεκτρονικών υπολογιστών έγινε δυνατή η πρόβλεψη της κατάλληλης κατανομής με-



Εικ. 23.5. Μικροφωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως της επιφανειακής δομής σκευασμάτων φωτοπολυμεριζόμενων συνθέτων ρητινών μετά την λείανσή τους.
Α. Σκεύασμα λεπτόκοκκο
Β. Σκεύασμα υβριδικού τύπου
Α1, Β1: Προβολές δευτερογενούς εκπομπής (SEI 5000 x).
Α2, Β2: Προβολές ανακλώμενης δέσμης τοπογραφίας (BEI - TOPO 2000 x).
Το μικρότερο μέγεθος των ενισχυτικών ουσιών του σκευάσματος Β έχει ως αποτέλεσμα καλύτερη επιφανειακή μορφολογία.

γέθους ενισχυτικών ουσιών, ώστε να υπάρχει ο ελάχιστος δυνατός όγκος ρητίνης μεταξύ τους. Με αυτόν τον τρόπο η ασθενής οργανική φάση δρά πλέον ως συγκολλητικός παράγοντας, αυξάνοντας την αντοχή του συνθέτου υλικού, επειδή οι ασκούμενες μασητικές τάσεις αντιρροπούνται πλέον στους κόκκους και όχι στη μάζα της ρητίνης (Εικ. 23.6.).



Εικ. 23.6. Φωτοελαστική απεικόνιση των τάσεων που αναπτύσσονται σε προσομοίωση σύνθετης ρητίνης με σφαιρικούς κόκκους μετά από εξωτερική φόρτιση. Μικρή διακοκκική απόσταση έχει ως αποτέλεσμα την εξάλειψη των ισοχρωματικών κροσσών και αντιρρόπηση των τάσεων στη μάζα των κόκκων. Αντίθετα, μεγάλη διακοκκική απόσταση οδηγεί σε ανάπτυξη ισοχρωματικών κροσσών στη μάζα της ρητίνης που οφείλονται σε εσωτερικές τάσεις απόσχισης της ρητινώδους μήτρας.

23.2.5.4. Ενισχυτικές ουσίες από κεραμικές ίνες (Εικ. 23.4.11.)

Τα σκευάσματα αυτής της κατηγορίας παρουσιάστηκαν στις αρχές της δεκαετίας του '90 και αποτελούν ένα νέο τύπο συνθέτων ρητινών. Αντί των ενισχυτικών κόκκων χρησιμοποιούνται υαλοκεραμικές ίνες με μήκος από 40-300 μm. Η κατανομή των ινών στη μάζα του υλικού οδηγεί σε ενίσχυση του οργανικού πλέγματος και στις τρεις διαστάσεις. Η διατομή των ινών είναι κυλινδρική με ακτίνα 5-10 μm.

Οι σύνθετες ρητίνες αυτής της κατηγορίας παρουσιάζουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, αλλά χρειάζεται βελτίωση η επιφανειακή μορφολογία τους.

Πάντως η χρήση ενισχυτικών ουσιών του τύπου των ινών φαίνεται ότι πλεονεκτεί σε πολλά σημεία των κόκκων και ίσως μελλοντικά οδηγήσει στη σύνθεση καλύτερων εμφρακτικών συνθέτων ρητινών.

23.2.5.5. Ακτινοσκιερές ενισχυτικές ουσίες

Η σύνθεση ακτινοσκιερών συνθέτων ρητινών αποτέλεσε σημαντικό πεδίο έρευνας, αφού ο ακτινογραφικός έλεγχος των ακτινοσκιερών σκευασμάτων επιτρέπει τον έλεγχο των ορίων του εμφρακτικού υλικού και την ανίχνευση δευτερογενούς τερηδόνας.

Αρχικά προτάθηκε η αποκλειστική χρήση οξειδίου του βαρίου (BaO) για τη δημιουργία ακτινοσκιερού υλικού. Αργότερα χρησιμοποιήθηκε μίγμα SiO_2, Al_2O_3, BaO μειώνοντας το BaO σε επίπεδα 50-60% κ.β. Όλες όμως οι συνθέσεις που περιέχουν βάριο εμφανίζουν μεγάλη υδρολυτική αστάθεια και τοξικότητα.

Μια πρακτική λύση του προβλήματος ήταν η παραγωγή ειδικών ακτινοσκιερών υλικών για εμφράξεις 2 στρωμάτων. Το εσωτερικό στρώμα με το ακτινοσκιερό υλικό καλυπτόταν από παρόμοια, μη ακτινοσκιερή σύνθετη ρητίνη, οπότε έπαυε η άμεση έκθεση του πρώτου στο στοματικό περιβάλλον.

Σε αρκετά σύγχρονα ακτινοσκιερά σκευάσματα το βάριο ενσωματώνεται σε μορφή βαριο-βοριοπυριτικών ή βαριο-ασβεστιοπυριτικών αλάτων, ώστε να υπάρχει κάλυψη του ατόμου του βαρίου από άλλα στοιχεία.

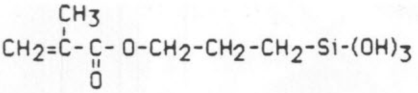
Τελευταία άρχισε να υιοθετείται η χρήση ακτινοσκιερών συνδυασμών από μίγμα οξειδίων σπάνιων γαιών, όπως ταντάλιου (Ta), αιφνίου (Hf) και λανθανίου (La), που έχουν μικρότερη υδρολυτική αστάθεια και τοξικότητα, ενώ αποδίδουν ικανοποιητική ακτινοσκιερότητα.

23.2.6. Συζευκτικοί παράγοντες

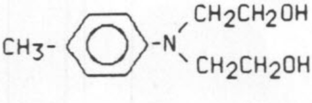
Είναι ενώσεις που καλύπτουν σε λεπτό στρώμα τις ανόργανες ενισχυτικές ουσίες και τις συνδέουν χημικά με το οργανικό πλέγμα. Συνήθως χρησιμοποιείται το γ-μεθακρυλοξυ - προπυλ - τριμεθοξυσιλάνιο ή γ-MPTS που υδρολύεται σε χαμηλό pH προς την αντίστοιχη σιλανόλη, οπότε και ενεργοποιείται (Εικ. 23.7.).
Η επιλογή του γ-MPTS βασίζεται στο ότι οι διπλοί δεσμοί άνθρακα που έχει παρουσιάζουν κινητικότητα παρόμοια εκείνης του βασικού μονομερούς.
Η υδρολυτική αστάθεια της σύζευξης ενισχυτικής ουσίας - μονομερούς έχει συγκεντρώσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον και έχουν προταθεί πολλές λύσεις, χωρίς όμως προς το παρόν να γίνει κάποια γενικά αποδεκτή.
Η παραλλαγή της χρήσης αδροποιημένων διφασικών ενισχυτικών ουσιών με μικροοπές για την αύξηση της μηχανικής συγκράτησής τους με το πολυμερές πλέγμα δεν προσέφερε ουσιαστικά πλεονεκτήματα.

23.2.7. Συστήματα ενεργοποίησης

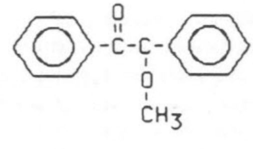
Πρόκειται για οξειδοαναγωγικά συστήματα παραγωγής ελεύθερων ριζών που αρχίζουν την αντίδραση πολυμερισμού.
Ανάλογα με τον τύπο του πολυμερισμού χρησιμοποιούνται διαφορετικά συστήματα, τα οποία με ορισμένες εξαιρέσεις είναι κοινά για όλα τα εμπορικά σκευάσματα.
Αναλυτικότερα για τους τέσσερεις τύπους ενεργοποίησης που προαναφέρθηκαν στην εισαγωγή διακρίνουμε:



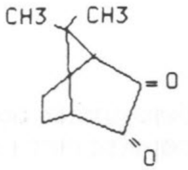
ενεργοποιημένο γ - MPTS



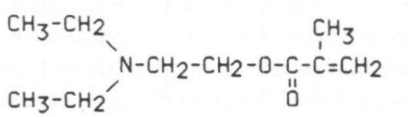
DEPT



βενζοϋλ - μεθυλ - αιθέρας



καμφοροκινόνη



DEAEMA

Εικ. 23.7. Τύποι συζευκτικού παράγοντα και συστημάτων ενεργοποίησης.

23.2.7.1. Αυτοπολυμεριζόμενα σκευάσματα

Χρησιμοποιείται το σύστημα αμίνης-υπεροξειδίου του βενζολίου. Συνήθως οι αμίνες επιλέγονται από τις τριτοταγείς διμεθυλ-π-τολουϊδίνη (DMPT), π-τολυλ-διαιθανολαμίνη (PTDEA) ή συχνότερα 2-υδροξυαιθυλ-π-τολουϊδίνη (DEPT), που είναι και η δραστικότερη (Εικ. 23.7.) Μειονέκτημα της χρήσης αυτών των αμινών ήταν το κιτρίνισμα των εμφράξεων με την πάροδο του χρόνου. Το πρόβλημα αντιμετωπίστηκε με επιτυχία όταν συντέθηκαν οι ξυλιδίνες, παράγωγα με υποκαταστάτες, οι οποίοι σταθεροποιούν τους αρωματικούς δακτυλίους των αμινών. Κατά καιρούς έχουν δοκιμαστεί διάφορα άλλα συστήματα χημικής ενεργοποίησης όπως παραγώγων θειϊκού οξέος, π-διμεθυλαμινολοξικού οξέος, μερκαπτάνων και ασκορβικού οξέος, χωρίς όμως να έχουν γενικότερη αποδοχή.

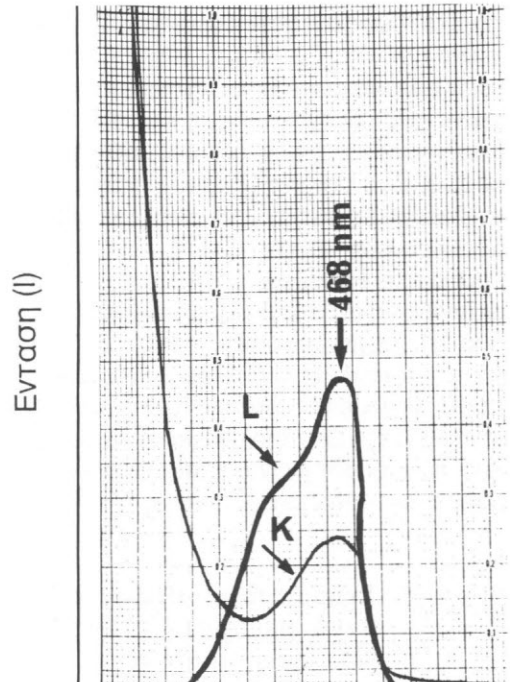
23.2.7.2. Σκευάσματα πολυμεριζόμενα με υπεριώδη ακτινοβολία

Στα σκευάσματα αυτής της κατηγορίας το μονομερές περιείχε ένα καταλύτη, ο οποίος αποσχιζόταν μετά από την έκθεσή του σε υπεριώδη ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος (320-380 nm), παράγοντας ελεύθερες ρίζες. Τη συχνότερη χρήση είχε ο βενζοϋλ-μεθυλ αιθέρας με μέγιστο απορρόφησης λmax: 365 nm. (Εικ. 23.7.). Η ταχύτητα της αντίδρασης ήταν μεγάλη και το υλικό πολυμεριζόταν γρήγορα. Η απορρόφηση όμως της υπεριώδους δέσμης από το μονομερές και τις ενισχυτικές ουσίες μείωνε το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας, οδηγώντας σε ελλιπή πολυμερισμό των βαθυτέρων στρωμάτων. Επιπλέον ο καταλύτης λόγω της ευαισθησίας του στην υγρασία είχε μικρό χρόνο ημιζωής. Γι' αυτό το λόγο σε πολλές περιπτώσεις η ενσωμάτωση του στο μονομερές γινόταν τη στιγμή της κλινικής εφαρμογής του. Επιπλέον η ισχύς εξόδου της υπεριώδους λυχνίας δεν ήταν σταθερή με την πάροδο του χρόνου, ενώ χρειαζόταν προθέρμανση και είχε μεγάλο κόστος.

Σήμερα τα πολυμεριζόμενα με υπεριώδη ακτινοβολία σκευάσματα έχουν αποσυρθεί από την κλινική εφαρμογή. Κύριος λόγος ήταν οι επιφυλάξεις που διατυπώθηκαν για την ασφάλεια της χρήσης των συσκευών υπεριώδους ακτινοβολίας λόγω των βλαβών που μπορούν να προκαλέσουν στα μάτια και στο δέρμα.

23.2.7.3. Σκευάσματα πολυμεριζόμενα με ορατή ακτινοβολία

Η ενεργοποίηση των υλικών αυτής της κατηγορίας επιτυγχάνεται με έκθεση σε ορατή ακτινοβολία (φωτοπολυμερισμός) μιας κοινής λυχνίας αλογόνου η οποία με την προσθήκη φίλτρων εκπέμπει στην περιοχή 410 - 530 nm (Εικ. 23.8.). Το εκπεμπόμενο φως διεγείρει το φωτοκαταλύτη, ο οποίος στη συνέχεια δημιουργεί ενεργό σύμπλοκο με αναγωγική αμίνη. Η απόσχιση σε δεύτερο στάδιο του ενεργού συμπλόκου παράγει τις αναγκαίες για τον πολυμερισμό ελεύθερες ρίζες. Συνηθέστερα χρησιμοποιείται ο συνδυασμός καμφοροκινόνης (λmax: 468nm)-μεθακρυλικού διαιθυλαμινοαιθυλίου (DEAEMA) (Εικ. 23.7.). Τελευταία άρχισε να χρησιμοποιείται ο συνδυασμός καμφοροκινόνης - αρωματικής αμίνης - φαινυλεξαφθοριοβορικών αλάτων. Ο συνδυασμός αυτός βελτιώνει την απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού της ρητινώδους μήτρας, ενώ έχει μειωμένη ευαι-



Εικ. 23.8. Τυπική φασματική εκπομπή λυχνίας φωτοπολυμερισμού (L) και η αντίστοιχη φασματική κορυφή απορρόφησης της καμφοροκινόνης (Κ). Το μέγιστο εκπομπής της λυχνίας πρέπει να αντιστοιχεί στο μέγιστο απορρόφησης της καμφοροκινόνης (468 nm) ώστε να επιτυγχάνεται μέγιστη διέγερση του φωτοκαταλύτη.

σθησία στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο.

Ο πολυμερισμός με ορατή ακτινοβολία πλεονεκτεί εκείνου με υπεριώδη στα εξής:

α. Ο πολυμερισμός είναι βαθύτερος και ταχύτερος.

β. Ο πολυμερισμός είναι πληρέστερος σε υποσκαμμένες περιοχές οι οποίες καλύπτονται από αδαμαντίνη.

γ. Η έξοδος της φωτεινής ισχύος της λυχνίας έχει καλύτερη σταθερότητα, δε χρειάζεται προθέρμανση και είναι σχετικά φθηνή.

δ. Είναι ασφαλέστερος εκείνου της υπεριώδους, αν και η έντασή του εκπεμπομένου φωτός είναι αρκετά επικίνδυνη για συνεχή, παρατεταμένη κατευθείαν όραση.

Γενικά τα φωτοπολυμεριζόμενα συστήματα υπερτερούν των αυτοπολυμεριζόμενων στα εξής:

α. Παρέχουν μεγαλύτερο χρόνο εργασίας, επιτρέποντας την καλύτερη διαμόρφωση της έμφραξης, οικονομία υλικού και περιορισμό της χρήσης των εργαλείων λείανσης.

β. Φέρονται σε σύριγγες που δεν χρειάζονται ανάμιξη με αποτέλεσμα σημαντική μείωση του πορώδους των εμφράξεων και καλύτερη χρωματική απόδοση.

γ. Έχουν πληρέστερο επιφανειακό πολυμερισμό και μεγαλύτερη επιφανειακή σκληρότητα.

δ. Η αντίδραση πήξης τους είναι ταχύτερη και

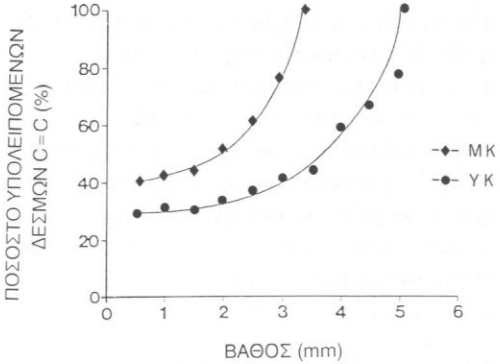
ε. Με το συνδυασμό της διαδοχικής τοποθέτησης στρωμάτων διαφορετικής διαφάνειας και απόχρωσης είναι δυνατή η πλήρης χρωματική προσαρμογή της έμφραξης στον οδοντικό φραγμό.

Παρ' όλη όμως την ταχύτητα εξάπλωσης του φωτοπολυμερισμού στην κλινική οδοντιατρική, υπάρχουν αρκετά σημεία που διαφοροποιούν τελείως τα φωτοπολυμεριζόμενα σκευάσματα από τις προηγούμενες σύνθετες ρητίνες και χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής.

Πρώτα απ' όλα η ταχύτατη αντίδραση πολυμερισμού των ρητινών που πολυμερίζονται με ακτινοβολία ελαττώνει το λεγόμενο μέσο κινητικό μήκος των πολυμερών αλύσεων. Δηλαδή, οι πολυμερείς ρίζες (μακρορρίζες) οι οποίες δημιουργούνται κατά τη φάση προόδου της αντίδρασης απαρτίζονται από μικρότερο αριθμό δομικών μονάδων, με αποτέλεσμα μείωση του μέσου μοριακού βάρους του πλέγματος, με αρνητικές επιπτώσεις στην αντοχή του. Γι' αυτό το σκοπό δίνεται ιδιαίτερο βάρος στη σύν-

θεση των μονομερών, ώστε να υπάρξει αυξημένος χρόνος επιπρόσθετης αντίδρασης μετά την αρχική ενεργοποίηση (post curing) ώστε να εξισορροπηθεί η μείωση του μήκους των αλύσεων από αντιδράσεις σχηματισμού διαπλεκομένου δικτύου. Τα αυτοπολυμεριζόμενα υλικά παρουσιάζουν ομοιόμορφη συστολή πολυμερισμού, πράγμα που δεν συμβαίνει στα πολυμεριζόμενα με ακτινοβολία. Εδώ η εντονότερη συστολή γίνεται στην ελεύθερη επιφάνεια που ακτινοβολείται κατ' ευθείαν, η οποία και πολυμερίζεται πληρέστερα. Έτσι θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερο βάρος στην παρασκευή και λείανση του κρίσιμου ορίου αδαμαντίνης - σύνθετης ρητίνης.

Από τους διάφορους τύπους των συνθέτων ρητινών τα φωτοπολυμεριζόμενα μικρόκοκκα σκευάσματα παρουσιάζουν το μικρότερο βάθος πολυμερισμού. Ως κύρια αιτία αυτού του φαινομένου θεωρείται το μικρό μέγεθος κόκκων των ενισχυτικών ουσιών ως προς το μήκος κύματος της ακτινοβολίας φωτοπολυμερισμού που οδηγεί σε μεγάλο βαθμό σκέδασης της ακτινοβολίας. Καθώς αυξάνει η μέση διάμετρος των ενισχυτικών μονάδων στα υπερλεπτόκοκκα και λεπτόκοκκα σκευάσματα, ευνοείται η ανάκλαση του φωτός, με συνέπεια τον πληρέστερο πολυμερισμό των βαθύτερων στρωμάτων (Εικ. 23.9.).



Εικ. 23.9. Διάγραμμα μεταβολής του εκατοστιαίου ποσοστού των υπολειπόμενων δεσμών C=C σε συνάρτηση με το βάθος από την ελεύθερη επιφάνεια ακτινοβόλησης δύο συνθέτων ρητινών με το ίδιο σύστημα μονομερών (BISGMA/TEGMA). Χρόνος έκθεσης 60 sec. ΜΚ: Μη ομοιογενής μικρόκοκκη με ακανόνιστα προπολυμερισμένα συμπλέγματα. ΥΚ: Υπερλεπτόκοκκη. Το υπερλεπτόκοκκο σκεύασμα παρουσιάζει μικρότερο ποσοστό υπολειπόμενων δεσμών C=C και μεγαλύτερο βάθος πολυμερισμού.

23.2.7.4. Σκευάσματα διπλού μηχανισμού ενεργοποίησης

Σε αρκετές περιπτώσεις το περιορισμένο βάθος πολυμερισμού των φωτοπολυμεριζόμενων συνθέτων ρητινών δημιουργούσε προβλήματα επαρκούς πολυμερισμού, ιδίως σε περιπτώσεις εφαρμογών των συνθέτων ρητινών ως συγκολλητικού μέσου πολυμερών, μεταλλικών ή κεραμικών ενθέτων, επενθέτων ή γεφυρών τύπου Maryland.

Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα άρχισαν να σχεδιάζονται σκευάσματα με διπλό μηχανισμό ενεργοποίησης, αυτοπολυμεριζόμενο και φωτοπολυμεριζόμενο.

Τα σκευάσματα αυτού του τύπου είναι διφασικά, συνήθως μορφής πάστας - πάστας. Η μία πάστα περιλαμβάνει κλασσικό φωτοπολυμεριζόμενο σύστημα, ενώ η άλλη πάστα υπεροξείδιο του βενζολίου.

Κατά την ανάμιξη ενεργοποιείται ο μηχανισμός αυτοπολυμερισμού. Αμέσως μετά την τοποθέτηση το υλικό φωτοπολυμερίζεται, οπότε τα ελεύθερα όρια του υλικού στερεοποιούνται.

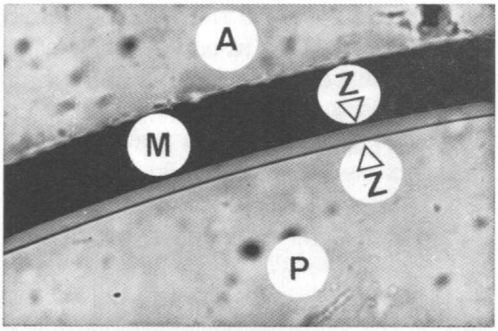
Η διαδικασία της πήξης σε περιοχές που δε φτάνει το φως συνεχίζεται από τον μηχανισμό αυτοπολυμερισμού και ολοκληρώνεται συνήθως σε 5 - 8 min.

Η χρήση διπλού μηχανισμού ενεργοποίησης υπερέχει του απλού αυτοπολυμεριζό-

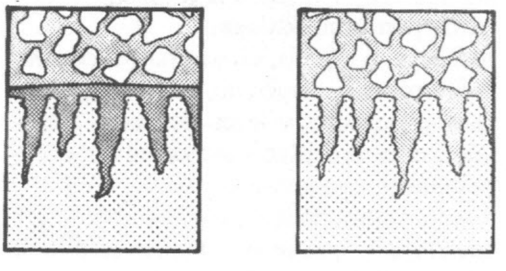
στρώμα μεταξύ των οδοντικών ιστών και της σύνθετης ρητίνης, επειδή υποστηρίχθηκε ότι βελτίωναν την συγκράτηση των συνθέτων ρητινών με την αδαμαντίνη. Παράλληλα, μελέτες μικροδιείσδυσης απέδειξαν ότι οι υγρές ρητίνες περιορίζουν τον περιεμφρακτικό χώρο των συνθέτων ρητινών.

Σήμερα μετά από πολλές έρευνες είναι παραδεκτό ότι η χρήση των υγρών ρητινών δεν συμβάλλει στην αύξηση της συγκρατητικής ικανότητας των συνθέτων ρητινών. Το γεγονός αποδίδεται στό ότι η επιφάνεια των συνθέτων ρητινών που έρχεται σε επαφή με τα οδοντικά τοιχώματα αποτελείται αποκλειστικά από ρητίνη λόγω της αδράνειας των κόκκων στην επιφανειακή τάση των οδοντικών ιστών, οπότε προσφέρεται το κατάλληλο υπόστρωμα για τριχοειδική διείσδυση μονομερούς στην αδαμαντίνη (Εικ. 23.10.). Πρόσφατα δεδομένα ενισχύουν την άποψη της μείωσης του περιεμφρακτικού χώρου. Ο μηχανισμός της μείωσης φαίνεται πως είναι διττός: Πρώτο, οι υγρές ρητίνες πολυμερίζονται πληρέστερα από τις σύνθετες, προσφέροντας πυκνότερο δίκτυο στη μεσόφαση εμφρακτικού υλικού - οδοντικών ιστών και δεύτερο, η τοποθέτηση του στρώματος των ρητινών ξεχωριστά από το κύριο εμφρακτικό υλικό μειώνει τον συνολικό συντελεστή συστολής πολυμερισμού της έμφραξης.

Ιδιαίτερο πρόβλημα παρουσιάζεται όταν οι υγρές ρητίνες τοποθετούνται σε πολύ λεπτό στρώμα, οπότε η αντίδραση του πολυμερισμού τους αναστέλλεται από το οξυγόνο του αέρα σε όλο το πάχος του στρώματος. Τα φωτοπολυμεριζόμενα σκευάσματα πλεονεκτούν σ' αυτόν τον τομέα, επειδή η αντίδραση πολυμερισμού τους είναι ταχύτατη και το οξυγόνο δεν έχει επαρκή χρόνο να διαχυθεί στο μονομερές κατά το στάδιο της πήξης, οπότε μειώνεται σημαντικά το εύρος της αναστολής (Εικ. 23.11.).



Εικ. 23.11. Μικροφωτογραφία του εύρους αναστολής του πολυμερισμού υγρής ρητίνης από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο σε φωτοπολυμεριζόμενο σκεύασμα. Κατακόρυφη παρατήρηση.
A: αέρας, P: πολυμερισμένο υλικό, M: μηνίσκος
Z: ζώνη αναστολής (160 x).



Εικ. 23.10. Πλήρης τριχοειδική διείσδυση μονομερούς στις μικροοπές της αδροποιημένης αδαμαντίνης με (αριστερά) και χωρίς (δεξιά) τη χρήση ενδιάμεσου στρώματος υγρής ρητίνης.

23.4. Εμφρακτικά οπών και σχισμών

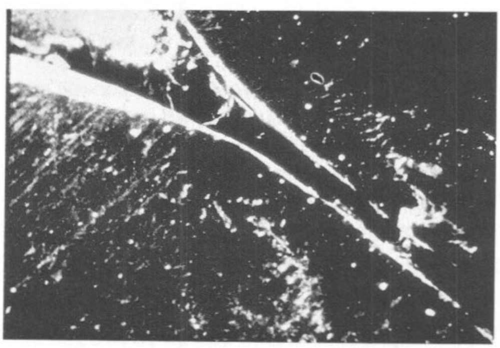
Ιδιαίτερη κατηγορία υγρών ρητινών απαρτίζουν τα εμφρακτικά των οπών και σχισμών (sealants), τα οποία χρησιμοποιούνται στην

παιδοδοντία για την κάλυψη των μασητικών επιφανειών των μονίμων δοντιών, κυρίως γομφίων (Εικ. 23.12.). αμέσως μετά την ανατολή τους. Η αποτελεσματικότητα των εμφρακτικών έχει τεκμηριωθεί πλέον με πάρα πολλές κλινικές και εργαστηριακές έρευνες, ώστε σήμερα να συζητείται η ενσωμάτωσή τους σε προγράμματα δημοσίας υγείας.

Η σύνθεση των εμφρακτικών δεν διαφέρει ουσιαστικά από εκείνη των υγρών ρητινών. Σε μερικά σκευάσματα προστίθενται έγχρωμα οργανικά έκδοχα ή αδιαφανές TiO_2 ώστε να είναι ευκολότερη η αξιολόγηση κατά τις επανεξετάσεις.

Τελευταία, αρκετά σκευάσματα ενισχύονται με λεπτόκοκκες ενισχυτικές ουσίες σε περιεκτικότητες 20 - 40% κ.β. ώστε να αυξηθεί η αντοχή τους στην αποτριβή. Κύρια χαρακτηριστικά των εμφρακτικών είναι το ιξώδες, η επιφανειακή τάση και η ικανότητα διαβροχής της αδαμαντίνης.

Για τα σύγχρονα εμπορικά σκευάσματα έχουν ανακοινωθεί τιμές ιξώδους από 110 - 1210 cPoise και επιφανειακής τάσης 38,3 έως 41,2 dyn/cm. Η διαβροχή της αδαμαντίνης από τα εμφρακτικά ενώ παρουσιάζει σημαντικές διαφορές πριν την αδροποίηση, εξισορροπείται αμέσως μετά, οδηγώντας σε μηδενική σχεδόν γωνία επαφής.



Εικ. 23.12. Εγκάρσια διατομή κεντρικού βοθρίου γομφίου καλυμμένου με εμφρακτικό οπών και σχισμών (50 x).

Οι τρεις παραπάνω ιδιότητες προσδιορίζουν τις κύριες μεταβλητές της ικανότητας διείσδυσης του εμφρακτικού στην αδροποιημένη αδαμαντίνη. Μια επιπλέον παράμετρος είναι η διαλυτότητα του αέρα στο μονομερές, επειδή κατά την τοποθέτηση του εμφρακτικού είναι πιθανός ο εγκλεισμός φυσαλλίδων αέρα.

Περί τα μέσα της δεκαετίας του '70 προτάθηκε ένα μοντέλο μελέτης της τριχοειδικής διείσδυσης των εμφρακτικών οπών και σχισμών, εισάγοντας την έννοια του συντελεστή διείσδυσης PC, ο οποίος ορίζεται ως το πηλίκο d^2/Dt, όπου d το διάστημα της διείσδυσης του εμφρακτικού υλικού σε τριχοειδή σωλήνα διαμέτρου D σε χρόνο t. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν με αυτή τη μέθοδο παρουσίαζαν μεγάλες διακυμάνσεις.

Οι δοκιμασίες όμως αντοχής στην αποκόλληση δεν συσχετίστηκαν θετικά με την ικανότητα ροής ή τις επιφανειακές ιδιότητες των εμφρακτικών. Η πιθανότερη εξήγηση είναι, πως μετά από ένα κρίσιμο όριο μήκους προσεκβολών του μονομερούς στην αδροποιημένη αδαμαντίνη, η παραπάνω αύξηση του μήκους των προεκβολών δεν επηρεάζει την αντοχή στην αποκόλληση.

Άλλωστε, η εξισορρόπηση των αποκολλητικών τάσεων, σύμφωνα με τις αρχές της μικρομηχανικής, γίνεται σε μικρό βάθος γύρω από τα στόμια των πόρων της αδροποιημένης αδαμαντίνης.

Αρκετές προσπάθειες έγιναν για την επίτευξη χημικής συγκόλλησης των εμφρακτικών με την αδαμαντίνη. Έτσι κατά καιρούς χρησιμοποιήθηκαν αλκυ-α-κυανοακρυλικά, φθοριωμένα-2-κυανοακρυλικά, φθοριωμένες πολυουρεθάνες και τέλος πολυϊσοκυανιούχα συμπολυμερή.

Οι περισσότερες από αυτές τις συνθέσεις αποσύρθηκαν λόγω της υδρολυτικής τους αστάθειας και της βιολογικής τους αποδόμησης από το στοματικό περιβάλλον.

23.5. Συγκολλητικοί παράγοντες υλικών για συντηρητικές αποκαταστάσεις

Βασικό μειονέκτημα των σύγχρονων εμφρακτικών υλικών είναι η έλλειψη ικανότητας χημικής σύνδεσης με τους οδοντικούς ιστούς, με αποτέλεσμα τη δημιουργία περιεμφρακτικού χώρου και αύξηση της πιθανότητας προσβολής τους από δευτερογενή τερηδόνα. Η αδυναμία της χημικής συγκόλλησης είχε ως αποτέλεσμα την ανάγκη παρασκευής σημείων μηχανικής συγκράτησης και κοιλοτήτων τυποποιημένου σχήματος, ώστε να αντιρροπούνται οι ασκούμενες μασητικές τάσεις. Η τελευταία όμως συνθήκη επιτυγχάνεται μόνο με επέκταση της έμφραξης εις βάρος των οδοντικών ιστών, επηρεάζοντας αρνητικά τη λειτουργικότητα και την αισθητική τους.

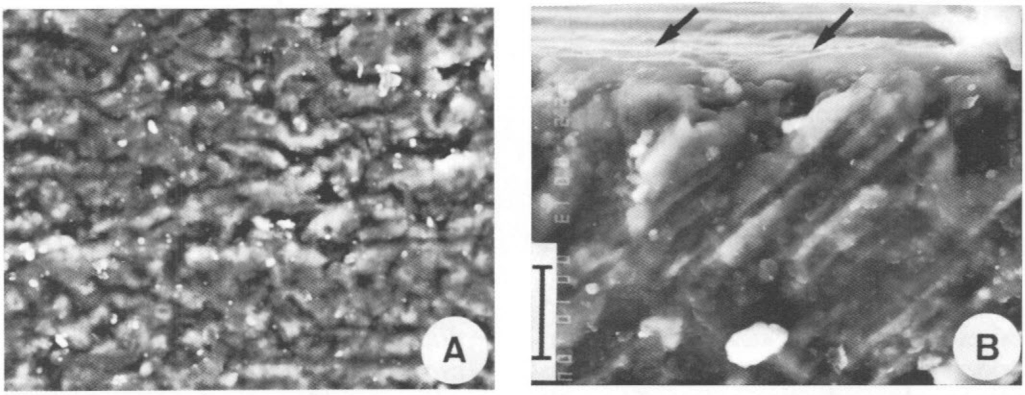
Ο τομέας της συγκόλλησης των εμφρακτικών υλικών με τους οδοντικούς ιστούς αποτέλεσε αντικείμενο πολλών ερευνών. Εκτός από την τεχνική της αδροποίησης της αδαμαντίνης, η οποία συνέβαλε θετικά στην εξέλιξη των αποκαταστάσεων με σύνθετες ρητίνες, οι προσπάθειες για συγκόλληση με την οδοντίνη δεν έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Κατά καιρούς προτάθηκαν διάφορα σκευάσματα χωρίς όμως επιτυχία.

Κύριος λόγος της αποτυχίας τους ήταν η θερμική και υδρολυτική αστάθεια του δεσμού στο στοματικό περιβάλλον. Τα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά τη συγκολλητική επεξεργασία της οδοντίνης μπορεί να συνοψιστούν στα εξής:

- Η χαμηλή επιφανειακή ενέργεια της οδοντίνης λόγω της παρουσίας ισχυρά προσροφημένου νερού και του στρώματος ξεσμάτων που επικαλύπτει την ελεύθερη επιφάνεια της οδοντίνης, μετά από την παρασκευή της επιφάνειάς της με κοπτικά μέσα.
- Η πολύπλοκη σύνθεση και στερεοδομή του υδροξυαπατίτη, του κολλαγόνου και των μη κολλαγονούχων πρωτεϊνών της οδοντίνης, που έχει ως αποτέλεσμα να παρουσιάζεται ευρύ φάσμα ενέργειας ενεργοποίησης των περιοχών οι οποίες φέρουν ομάδες για συγκόλληση. Αυτό φυσικά οδηγεί σε πλήρη ανισοτροπία της προς συγκόλληση επιφάνειας, συσσωρεύοντας καταστρεπτικές τάσεις στο συγκολλούμενο υλικό.
- Οι μεγάλες διαφορές των φυσικοχημικών παραμέτρων μεταξύ των εμφρακτικών υλικών.
- Οι τάσεις που αναπτύσσονται κατά την πήξη των εμφρακτικών υλικών.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει συγκεντρώσει η μελέτη της μορφολογίας, σύνθεσης και φυσιολογίας του στρώματος ξεσμάτων της οδοντίνης, επειδή παίζει πρωταρχικό ρόλο στις επεξεργασίες για την επίτευξη συγκόλλησης. Το στρώμα των ξεσμάτων παράγεται κατά την κοπή ή αποτριβή της οδοντίνης με μηχανικά μέσα. Παρουσιάζεται ως μια άμορφη ζώνη πάχους μερικών μm που καλύπτει συνήθως συνεχώς και σε ομοιόμορφο πάχος την παρασκευασμένη επιφάνεια της οδοντίνης (Εικ. 23.13.).

Το στρώμα αυτό αποτελείται από κόκκους αποδομημένου υδροξυαπατίτη που περιβάλλονται από ζελατινοποιημένο κολλαγόνο και συγκρατείται ισχυρά με την υποκείμενη οδοντίνη. Από πλευράς φυσιολογίας η δημιουργία του στρώματος των ξεσμάτων μειώνει την διαβροχή της παρασκευασμένης οδοντινικής επιφάνειας από το υγρό που αναβλύζει από τα στόμια των απο-



Εικ. 23.13. Ηλεκτρονικές μικροφωτογραφίες σάρωσης παρασκευασμένης επιφάνειας οδοντίνης καλυμμένης με στρώμα ξεσμάτων. Α: Κατακόρυφη παρατήρηση (SEI 2200 x). Β: Θραύση του δοκιμίου της προηγούμενης εικόνας και παρατήρηση από το επίπεδο θραύσης. Διακρίνονται τα οδοντινοσωληνάρια, η περιϊνική και μεσοϊνική οδοντίνη. Η ελεύθερη επιφάνεια της οδοντίνης είναι καλυμένη με το άμορφο στρώμα των ξεσμάτων πάχους περίπου 3 μm (βέλη) (SEI 2200 x, δείκτης 10 μm).

κομμένων οδοντινοσωληναρίων καθώς επίσης και την διαπερατότητα της οδοντίνης. Οι δύο αυτές παράμετροι συμβάλλουν στην ανάπτυξη ενός προστατευτικού φράγματος διάχυσης μεταξύ του εξωτερικού περιβάλλοντος και της οδοντίνης, προστατεύοντας κατ' επέκταση τον πολφό από πιθανές τοξικές δράσεις.

Η παρουσία όμως του στρώματος των ξεσμάτων δεν επιτρέπει την προσέγγιση της δομής της υποκείμενης οδοντίνης και δυσκολεύει τις διαδικασίες συγκόλλησης. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα άρχισαν να χρησιμοποιούνται διαλύματα προεργασίας της οδοντίνης με σκοπό την αύξηση της χαμηλής επιφανειακής ενέργειας της οδοντίνης.

Τα διαλύματα αυτά είτε τοποθετούνται και ξεπλένονται από την οδοντινική επιφάνεια με νερό με σκοπό την αφαίρεση ή τροποποίηση του στρώματος των ξεσμάτων (conditioners), είτε τοποθετούνται και παραμένουν σε προεργασμένη ή όχι οδοντινική επιφάνεια για την αύξηση της επιφανειακής της ενέργειας (primers).

Σε ελάχιστες περιπτώσεις το ίδιο το κύριο εμφρακτικό υλικό έχει συγκολλητικές ιδιότητες. Στις περισσότερες εφαρμογές χρησιμοποιούνται ενδιάμεσα συζευκτικά συγκολλητικά μόρια με δύο τουλάχιστον ενεργά κέντρα.

Το κάθε κέντρο ανάλογα με το χαρακτήρα του προσανατολίζεται προς το δόντι ή το εμφρακτικό υλικό, δημιουργώντας ταυτόχρονα δεσμούς με δύο διαφορετικά υποστρώματα.

Οι σύγχρονοι συγκολλητικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται στον τομέα των συντηρητικών αποκαταστάσεων μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες:

1. Σε όσες χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με υλικά μεγάλου βαθμού κρυστάλλωσης (αμαλγάματα, κράματα κ.λπ.).
2. Σε όσες χρησιμοποιούνται με υλικά μικρού βαθμού κρυστάλλωσης και άμορφα συστήματα (σύνθετες ρητίνες κ.λπ.).

23.5.1. Κατηγορία I

Κύριοι εκπρόσωποι αυτής της κατηγορίας είναι οι πολυκαρβοξυλικές και υαλοϊονομερείς κονίες. Ο μηχανισμός συγκόλλησής τους αφορά την ανάπτυξη ιοντικών έλξεων των ιονισμένων καρβοξυλομάδων των κονιών με τα Ca^{2+} του υδροξυαπατίτη και τα δραστικά μεταλλικά στοιχεία των κραμάτων. Παρ' όλα αυτά όμως, η ιονική ή σύμπλοκη σύνδεση των ιονισμένων καρβοξυλομάδων με τα μεταλλικά ιόντα και το ασβέστιο του υδροξυαπατίτη είναι ευαίσθητη στην υδρόλυση.

Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι οι ιονικοί δεσμοί που αναπτύσσουν οι πολυκαρβοξυλικές ομάδες αυτών των κονιών με το ασβέστιο, παρουσία υγρασίας, βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία μεταξύ αλάτων και ιονισμένων μορφών.

Ο συνεχής σχηματισμός και καταστροφή των ιονικών δεσμών έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή δέσμευση ορισμένης ποσότητας νερού στη μεσόφαση μεταξύ κονιών και οδοντίνης γι' αυτό και ο μηχανισμός συγκόλλησης των υλικών αυτών περιγράφεται και ως μηχανισμός αντιστρεπτής υδρολυόμενης συγκόλλησης.

Για αποκλειστική χρήση με το αμάλγαμα έχουν προταθεί πολυσιλοξάνες σε διάλυμα φθοράνθρακα και διαλύματα σιλανολών.

Οι ουσίες αυτές συγκολλώνται με το ισχυρά προσροφημένο νερό των ομόρων επιφανειών αμαλγάματος και δοντιού.

Τελευταία παρουσιάστηκε ένα σχετικά πολύπλοκο συγκολλητικό σύστημα για τη χημική συγκόλληση εμφράξεων αμαλγάματος με τους οδοντικούς ιστούς. Βασίζεται σε ανυδρίτη αρωματικού δικαρβοξυλικού οξέος, παραγώγου του MMA και καταλύεται στο τριβουτυλβοράνιο παρουσία υγρασίας. Η συγκόλληση θεωρείται πως γίνεται μέσω της μετατροπής του ανυδρίτη σε οξύ και σχηματισμού ενδιάμεσων ενώσεων με την οδοντίνη και το αμάλγαμα.

Αν και δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία για την κλινική αποτελεσματικότητα του νέου αυτού συστήματος, η ανάγκη συγκολλητικής προεργασίας στις εμφράξεις αμαλγάματος έχει τεθεί υπό αμφισβήτηση. Επεξεργασίες αυτού του τύπου είναι πιθανόν να διαταράσσουν την ανάπτυξη των οξειδωτικών φάσεων στο όριο αμαλγάματος-οδοντικών ιστών με σημαντικές επιπτώσεις στον περιεμφρακτικό χώρο.

Παράλληλα η εκλεκτική χρήση των υαλοϊονομερών κονιών για την αποκατάσταση αυχενικών διαβρώσεων παρουσιάζει προβλήματα αισθητικής απόδοσης, συγκόλλησης και αποτριβής, ώστε σήμερα πλέον να προτείνονται μόνο ως ενδιάμεσα ουδέτερα στρώματα.

23.5.2. Κατηγορία II

Εδώ ανήκουν οι συγκολλητικοί παράγοντες των συνθέτων ρητινών με τους οδοντικούς ιστούς που έχουν συγκεντρώσει αποκλειστικά σχεδόν το σύγχρονο ερευνητικό ενδιαφέρον.

Πρόκειται για ενώσεις που φέρουν ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο άκρο, τα οποία συνδέονται με αλυσίδα ατόμων άνθρακα. Το υδρόφιλο άκρο προσανατολίζεται προς την οδοντική επιφάνεια ενώ το υδρόφοβο άκρο που αποτελείται από μεθυλ-υποκατασημένη βινυλομάδα, συμπολυμερίζεται με τη σύνθετη ρητίνη.

Η ενδιάμεση αλυσίδα ατόμων άνθρακα ανάλογα με το μοριακό βάρος και τη στερεοδομή της, ρυθμίζει την κινητικότητα των ακραίων ομάδων.

Τα σύγχρονα εμπορικά σκευάσματα συγκολλητικών παραγόντων συνθέτων ρητινών - οδοντικών ιστών ταξινομούνται στις

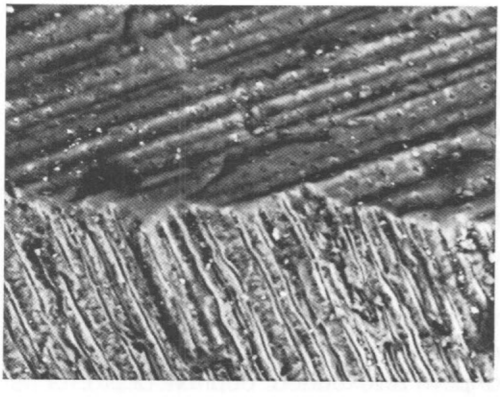
ακόλουθες κατηγορίες:

Α. Ανάλογα με τον μηχανισμό ενεργοποίησης σε:

- Χημικά πολυμεριζόμενα
- Φωτοπολυμεριζόμενα
- Διπλών συστημάτων ενεργοποίησης
- Πολυμεριζόμενα παρουσία υγρασίας στους οδοντικούς ιστούς

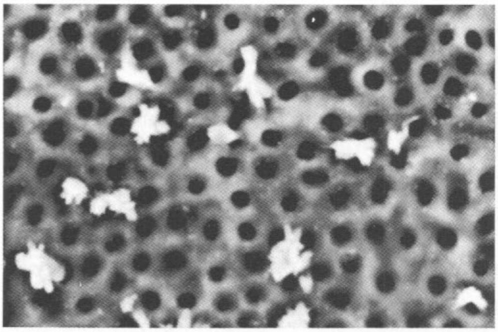
Β. Ανάλογα με την επεξεργασία του στρώματος των ξεσμάτων της οδοντίνης σε:

- Συγκόλληση παρουσία του στρώματος ξεσμάτων.
- Συγκόλληση σε υπόστρωμα μετά την μερική απομάκρυνση του στρώματος ξεσμάτων χωρίς τη διάνοιξη των οδοντινοσωληναρίων.
- Συγκόλληση σε υπόστρωμα μετά την πλήρη απομάκρυνση του στρώματος ξεσμάτων και διάνοιξη των οδοντινοσωληναρίων (Εικ. 23.14.).



Εικ. 23.14. Ηλεκτρονική μικροφωτογραφία αντίθεσης ατομικού αριθμού επιφάνειας οδοντίνης μετά την απομάκρυνση του στρώματος των ξεσμάτων και διάνοιξη των οδοντινοσωληναρίων. Το θραυσμένο τμήμα της επιφάνειας αποκαλύπτει την κατεύθυνση των οδοντινοσωληναρίων και την έντονη ενασβεστίωση της περιϊνικής οδοντίνης (BEI - COMPO 600 x).

- Συγκόλληση σε υπόστρωμα μετά από την πλήρη απομάκρυνση του στρώματος των ξεσμάτων και δημιουργία τεχνητού στρώματος από την ανάπτυξη κρυστάλλων στην επιφάνεια της οδοντίνης (Εικ. 23.15.).



Εικ. 23.15. Συγκόλληση σε υπόστρωμα οδοντίνης μετά την πλήρη απομάκρυνση του στρώματος των ξεσμάτων και δημιουργία τεχνητού στρώματος. Οι άσπροι κόκκοι αντιπροσωπεύουν την ανάπτυξη οξαλικών αλάτων Ca και Al. Το στρώμα είναι μη συνεχές, τα οδοντινοσωληνάρια ανοικτά με διευρυμένα στόμια ενώ υπάρχει έντονη προσβολή της μεσοϊνικής οδοντίνης (Ηλεκτρονική μικροφωτογραφία αντίθεσης φάσεων, BEI - COMPO 2000 x).

Οι κατηγορίες των συγκολλητικών παραγόντων που έχουν χρησιμοποιηθεί τα τελευταία χρόνια σε εμπορικά σκευάσματα και οι αντίστοιχοι χημικοί τους τύποι φαίνονται στον πίνακα 23.2. Οι προεργασίες της οδοντίνης που έχουν συνδυαστεί με τις παραπάνω κατηγορίες σκευασμάτων καθώς και τα αποτελέσματα τους στη μορφολογία της προς συγκόλληση επιφάνειας της οδοντίνης συνοψίζονται στον πίνακα 23.3.

Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί συγκόλλησης των παραπάνω παραγόντων με την οδοντίνη, όπως ανάπτυξη ιοντικών δεσμών με το ασβέστιο του υδροξυαπατίτη της οδοντίνης (φωσφορικά πα-

Πίνακας 23.2. Κατηγορίες και γενικοί τύποι ουσιών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε εμπορικά σκευάσματα συγκολλητικών παραγόντων οδοντίνης.

Κατηγορία συγκολλητικού παράγοντα	Τύπος ενεργού συγκολλητικού μορίου
Φωσφορικοί εστέρες	MA-R-$PO(OH)_3$
Φαινυλφωσφορικοί εστέρες	MA-R-$PO(OH)_2$-Ar
Χλωροφωσφορικοί εστέρες	MA-R-$POCl_2$
Ολιγοφωσφορικοί εστέρες	$(MA)_xR_y[PO(OH)_3]_z$
Πολυουρεθάνες	R1-R-NCO
Δικαρβοξυλικά οξέα	MA-R-$(COOH)_2$
Κυκλικοί αρωματικοί ανυδρίτες	MA-R-Ar$(C{=}O)_2$O
Αλδεΰδες	R1 R2 C=O
Ολιγο - και πολυκαρβοξυλικά οξέα	$(MA)_x$ R_y $(COOH)_z$

MA: μεθακρυλικό άκρο
Ar: αρωματικός πυρήνας
R: ενδιάμεση αλυσίδα

ράγωγα, δικαρβοξυλικά, ολιγο- και πολυκαρβοξυλικά οξέα, κυκλικοί αρωματικοί ανυδρίτες), αντιδράσεις διασταύρωσης του κολλαγόνου (χλωροφωσφορικά παράγωγα, πολυουρεθάνες, αλδεΰδες) και ανάπτυξη δευτερευόντων δεσμών (τύπου van der Waals κ.λπ.). Πειραματικά έχουν ανιχνευθεί πρωτεύοντες δεσμοί ιοντικού τύπου της μορφής καρβοξυλικών αλάτων ασβεστίου στην επιφάνεια οδοντίνης που είχε υποβληθεί σε επεξεργασία με μεθακρυλικά καρβοξυλικά παράγωγα. Τα προϊόντα αυτά δεν είναι σταθερά, αλλά υδρολύονται και επανασχηματίζονται με βάση τον μηχανισμό της αντιστρεπτής, υδρολυόμενης συγκόλλησης. Για τα υπόλοιπα συγκολλητικά συστήματα οι συγκολλητικοί μηχανισμοί φαίνεται πως σχηματίζονται με ανάπτυξη δευτερευόντων δεσμών και φαινομένων μοριακού προσανατολισμού των υδρόφιλων άκρων τους προς την οδοντίνη.

Πίνακας 23.3. Μέθοδοι προεργασίας της οδοντίνης κατά τη χρήση συγκολλητικών παραγόντων οδοντίνης και τα αντίστοιχα αποτελέσματα στην επιφανειακή μορφολογία της οδοντίνης.

Σκευάσματα	Μορφολογικές αλλοιώσεις οδοντίνης
3% H_2O_2, 5% NaOCl	Παραμονή στρώματος ξεσμάτων
2 - 5% EDTA · 2NaOH	Παραμονή στρώματος ξεσμάτων στα στόμια των οδοντινοσωληναρίων
25% PAA, 17% EDTA · 2 NaOH	Απομάκρυνση στρώματος ξεσμάτων, διάνοιξη στομίων οδοντινοσωληναρίων
37% H_3PO_4, 2.5% HNO_3, 10% MLA 10% CA + 3% $FeCl_3$	Απομάκρυνση στρώματος ξεσμάτων, διάνοιξη και διεύρυνση στομίων οδοντινοσωληναρίων, έντονη προσβολή μεσοϊνικής οδοντίνης
3,5% AlOx + 2.5% HNO_3 AlOx + HNO_3 + Gly	Απομάκρυνση ξεσμάτων, διάνοιξη και διεύρυνση οδοντινοσωληναρίων, προσβολή μεσοϊνικής οδοντίνης, εναπόθεση μη συνεχούς τεχνητού στρώματος με μερική έμφραξη των στομίων των οδοντινοσωληναρίων

PAA: πολυακρυλικό οξύ (MB ~ 100.00 — MLA: μαλεϊκό οξύ
CA:κιτρικό οξύ, AlOx: οξαλικό αργίλιο — Gly: Γλυκίνη

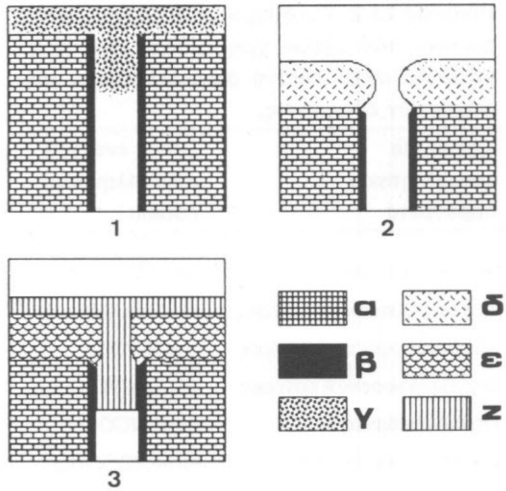
Για τα χημικά πολυμεριζόμενα, τα φωτοπολυμεριζόμενα και τα διπλού πολυμερισμού συγκολλητικά συστήματα χρησιμοποιούνται ενεργοποιητικά συστήματα με ικανότητα πολυμερισμού όξινων μονομερών, όπως τα βενζοθειϊκά άλατα Na ή Li σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του βενζολίου και αρωματικών αμινών. Συνήθως τα βενζοθειικά άλατα φέρονται σε διάλυμα αλκοόλης που αναμιγνύεται με ρητίνη. Ο ρόλος της αλκοόλης είναι πολλαπλός. Ομογενοποιεί την συγκέντρωση του βενζοθεϊκού άλατος στη ρητίνη, βελτιώνει την διαβροχή της οδοντίνης, αφαιρεί το χαλαρά προσροφημένο νερό της οδοντικής επιφάνειας και περιορίζει την έκταση αναστολής του πολυμερισμού του συγκολλητικού από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Μειονέκτημα της χρήσης αλκοόλης όπως και άλλων διαλυτών είναι το αυξημένο πορώδες του συγκολλητικού συστήματος.

Από τους διάφορους μηχανισμούς συγκόλλησης σήμερα έχουν επικρατήσει οι ακόλουθοι:

α. Η διατήρηση του στρώματος των ξεσμάτων και η χρήση ολιγομερών φωσφορικών εστέρων ολιγο-ή πολυκαρβοξυλικών οξέων για τη διαβροχή και διείσδυση μέσω του στρώματος των ξεσμάτων στην υποκείμενη οδοντίνη.

β. Η απομάκρυνση του στρώματος των ξεσμάτων, η διάνοιξη και η διεύρυνση των στομίων των οδοντινοσωληναρίων και η αποσβεστίωση της μεσοϊνικής οδοντίνης. Ακολουθεί η τοποθέτηση υδρόφιλων μονομερών, υγρής ρητίνης και σύνθετης ρητίνης.

Ο δεύτερος μηχανισμός έχει συγκεντρώσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή εξασφαλίζει ισχυρότατη αντοχή της μεσόφασης με τη δημιουργία της λεγόμενης υβριδικής ζώνης οδοντίνης-ρητίνης. Λεπτομερέστερα ο μηχανισμός έχει ως εξής (Εικ. 23.16.). Στην οδοντική επιφάνεια τοποθετείται οργανικό



Εικ. 23.16. Τεχνική δημιουργίας υβριδικής ζώνης.
1. Οδοντίνη καλυμμένη με στρώμα ξεσμάτων
2. Αφαίρεση στρώματος ξεσμάτων μετά τη χρήση οξέος, απασβεστίωση της περιϊνικής και μεσοϊνικής οδοντίνης και καθίζηση του κολλαγόνου.
3. Τριχοειδική διείσδυση υδρόφιλων μονομερών στην απασβεστιωμένη μεσοϊνική οδοντίνη, δημιουργία υβριδικής ζώνης και σταθεροποίηση της υβριδικής ζώνης από την υγρή ρητίνη με συμπολυμερισμό.
α. Μεσοϊνική οδοντίνη
β. Περιϊνική οδοντίνη
γ. Στρώμα ξεσμάτων
δ. Απασβεστιωμένη μεσοϊνική οδοντίνη
ε. Υβριδική ζώνη
ζ. Υγρή ρητίνη

οξύ με αποτέλεσμα απομάκρυνση του στρώματος των ξεσμάτων, διάνοιξη των στομίων των οδοντινοσωληναρίων και απασβεστίωση της μεσοϊνικής και περιϊνικής οδοντίνης (Εικ. 23.16.2.). Το αστήρικτο πλέον κολλαγόνο καθιζάνει εν μέρει προκαλώντας χαρακτηριστική αναδίπλωση η οποία φαίνεται ως εσωτερική στένωση των στομίων των οδοντινοσωληναρίων. Η διατήρηση του

πορώδους της στιβάδας του κολλαγόνου έχει ιδιαίτερη σημασία για την δυνατότητα ανάπτυξης της υβριδικής ζώνης από τη διείσδυση των υδρόφιλων συγκολλητικών μορίων στην απασβεστιωμένη ζώνη. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται διάφορα τρισθενή βαρέα μέταλλα (Fe, Al) ή παράγοντες διασταύρωσης του κολλαγόνου (γλουταραλδεΖδη, πολυκαρβοξυλικά οξέα, αμινοξέα), ώστε να διατηρηθεί η αρχιτεκτονική της περιοχής. Η διείσδυση του υδρόφιλου συγκολλητικού μορίου οδηγεί σε μερική διόγκωση της απασβεστιωμένης περιοχής. Ακολουθεί η τοποθέτηση της υγρής ρητίνης η οποία διαβρέχει την περιοχή (Εικ. 23.16.3.).

Σημαντικό ρόλο για την απόδοση της συγκολλητικής αυτής κατηγορίας είναι η επιλογή κατάλληλων καταλυτών, ώστε ο συμπολυμερισμός των υδρόφιλων μεθακρυλικών μονομερών με το στρώμα της υγρής ρητίνης να έχει μεγάλη απόδοση, ώστε να μπορεί να αντισταθεί η υβριδική ζώνη στις τάσεις συστολής πολυμερισμού της εμφρακτικής ρητίνης.

Για την ενίσχυση της υβριδικής ζώνης έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται ειδικά ρητινώδη ενδιάμεσα ουδέτερα στρώματα που δρουν ως τασεοθραύστες μεταξύ της σύνθετης ρητίνης και της υβριδικής ζώνης. Κλινικές μελέτες των νέων αυτών συνδυασμών έχουν δώσει υψηλά ποσοστά συγκράτησης ενώ είναι οι πλέον αποτελεσματικοί σε εργαστηριακό επίπεδο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Σύνθετες ρητίνες

Asmussen E.: NMR analysis of monomers in restorative resins. Acta Odont Scand 33: 129-134, **1975.**

Asmussen E. A qualitative and quantitative analysis of tertiary amines in restorative resins. Acta Odont Scand 38: 95-99, **1980.**

Bailey W., Katsuki H. and Endo T.: The synthesis of monomers that expand on polymerization for use in high strength composites. Am Chem Soc Div Polym Chem Preprints 15: 445-451, **1974.**

Bowen R.L., Cleek G.W.: A new series of x-ray opaque reinforcing fillers for composite materials. J Dent Res 51: 177-180, **1972.**

Bowen R.L., Reed L.E.: Semiporous reinforcing fillers for composite resins: I. Preparation of provisional glass formulations. J Dent 55: 738-747, **1976α.**

Bowen R.L., Reed L.E.: Semiporous reinforcing fillers for composite resins: II. Heat treatment and etching characteristics. J Dent Res 55: 748-756, **1976α.**

Braden M.: Polymeric prosthetic materials. Στο Scientific Aspects of Dental Materials. JA von Fraunhofer (ed) Butterworths, σελ. 446-448, **1975.**

Cross M., Douglas W.H., Fields R.P.: The relationship between filler loading and particle size distribution in composite resin technology. J Dent Res 62: 850-852, **1983.**

Dermann K., Rupp N.W., Brauer C.M.: Effect of hydrophylic diluents on the properties of cured composites J Dent Res 61: 1250-1254, **1982.**

Dietz E.D.: Barium Aluminosilicate Glass. U.S. Pattent 3. 825. 778, **1974.**

Draughn R.A., Harrison A.: Relationship between

abrasive wear and microstructure of composite resins. J Prosth Dent 39: 529-533, **1978.**

Eliades G., Vougiouklakis G., Caputo A.: Degree of double bond conversion in light-cured composites. Dent Mater 3: 19-25, **1987.**

Glenn J.F.: Composition and properties of unfilled and composite resin restorative materials. Στο Biocompatibility of Dental Materials, DC Smith, D.F. Williams (eds), CRC press Vol. III: σελ. 97-127, **1982.**

Inone K. and Hayashi I.: Residual monomer (BISGMA) of composite resins. J Oral Rehab 9: 495-497, **1982.**

Jurecic A.: Lanthanium containing filler. U.S. Patent 3. 971. 754, **1976.**

Lutz F., Setcos J.C., Phillips R.W., Roulet J.F.: Dental restorative resins. Types and characteristics. Dent Clin N Am 27: 697-712, **1983.**

Rawls H.R., Zimmerman B.F.: Fluoride exclanging resins for caries protection. Caries Res 17: 32-43, **1988.**

Roulet J.F.: Degradation of Dental Polymers, Karger, Basel, 215-222, **1987.**

Söderholm K-J.: Leaking of fillers in dental composites. J Dent Res 62: 126-130, **1983.**

Thompson V.P., Williams E., Bailey W.: Dental resins with reduced shrinkage during hardening. J Dent Res 58: 1522-1534, **1979.**

Vanherle G., Smith D.C.: Posterior Composite Dental Restorative Materials, Peter Szulc Publishing Co., The Netherlands, **1985.**

Vankerchoven H., Lambrechts P., van Beylen M., Vanherle G.: Characterization of composite resins by NMR and TEM. J Dent Res 60: 1957-1965, **1981.**

Willems G., Lambrechts P., Braem M., Celis J.P., Vanherle G.: A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. Dent Mater 8: 310-319, **1992.**

Υγρές Ρητίνες

Asmussen E.: Penetration of restorative resins into acid etched enamel. I. Acta Odont Scand 35: 175-182, **1977a.**

Asmussen E.: Penetration of restorative resins into and etched enamel II. Acta Odont Scand 35: 185-191, **1977β.**

Busscher H.J., Retief D.H., Arends J.: Relation between surface free energy of dental resins and bond strength to enamel. J Dent Res 65: 847, Abstr 1095, **1986.**

Jensen M.E., Chan CDN.: Polymenization shrinkage and microleakage. Στο Posterior Composite Resin Dental Rentorative Materials, Vanherle G., Smith DC (eds), Peter Szulc Publishing Co, The Netherlands, σελ. 243-263, **1985.**

Jorgensen K.D., Shimokohe H.: Adaptation of resinous restorative materials to acid etched enamel surfaces. Scand J Dent Res, 83: 31-36, **1975.**

Luscher B., Lutz F., Ochsenbein H., Muhleman I.: Microleakage and marginal adaptation in composite resin restorations. J Prosthet Dent 39: 409-413, *1978.*

Παπαγιαννούλη Λ., Λέκκα Μ., Ηλιάδης Γ.: Εργαστηριακή μελέτη του μηχανισμού δράσης των υγρών ρητινών (bonding resins). Οδοντοστομ. Πρόοδος, 45: 41-49, **1991.**

Prevost A.P., Fuller J.C., Peterson L.C.: The use of an intertmediate resin in the acid-etch procedure: Retentive strength, microleakage and failure mode analysis. J Dent Res 61: 412-418, **1982.**

Εμφρακτικά οπών και σχισμών

Fan P.L., Seluk L.W., O'Brien W.T.: Penetrativity of sealants. J Dent Res 54: 262-264, **1975.**

Lee H., Orlowski A.: Fluoride containing polyurethane adhesives. U.S. Pattent 3. 969. 499, **1976.**

Lekka M., Papagiannoulis L., Eliades G.C., Caputo A.A.: A comparative in vitro study of visible light cured sealants. J Oral Rehab 16: 287-299 **1989.**

Ruyter I.E.: Unpolymerized surface layers on sealants. Acta Odont Scand 39: 27-33, **1981.**

Wright T.S., Retief D.H.: Laboratory evaluation of eight pit and fissure sealants. Pediatric Dentistry 6: 36-40, **1984.**

Συγκολλητικοί παράγοντες συνθέτων ρητινών

Asmussen E., Munksgaard E.C.: Adhesion of restorative resins to dentinal tissues. Vanherle G., Smith D.C. (eds), Posterior Composite Dental Resin Restoratic Materials, Peter Sculz Publishing Co, The Netherlands, σελ. 217-230, **1985.**

Baier R.E.: Principles of adhesion. Oper Dent 5 (Suppl.): 1-9, **1992.**

Bowen R.L., Asmussen E., Trung M.S., Blosser R.L.: Dentin and enamel bonding agent. Int Dent J 37: 158-161, **1987.**

Brännström M.: Smear Layer: Pathological and treatment considerations. Oper Dent 3 (Suppl): 35-42, **1984.**

Eick J.D., Chapell R.P., Cobb C.M., Spencer P., Robinson S.I.: The dental surface. Its influence on dentinal adhesion. Part I. Quintessence Int. 22: 967-977, **1991.**

Eliades G., Palaghias G., Vougiouklakis G.: Surface reactions of adhesives on dentin. Dent Mater 6: 208-216, **1990.**

Eliades G.: Setting mechanisms of dentin bonding agents. Setting Mechanisms of Dental Materials. Proceedings of a Symposium, Watts D.C. (ed), Loch Lomond, Scotland, June 30, **1992.**

Imai Y., Kadoma Y., Kojima K., Akimoto T., Ikakura K., Ohta T.: Importance of polymenration initiator systems and interfacial initiation of polymerization in adhesive bonding of resin to dentin. J Dent Res 70: 1088-1091, **1991.**

Pashley D.H.: Interactions of dental materials with dentin. Trans Acad Dent Mater 3: 55-73, **1990.**

Ruyter I.E.: The chemistry of adhesive agents. Oper Dent. 6 (suppl): 32-43, **1992.**

Van Meerbeek B., Inokoshi S., Braem M., Lambrechts P., Vanherle G.: Morphological aspects of the resin-dentin interdiffusion zone with different dentin adhesive systems. J Dent Res 71L 1530-1540.

Van Meerbeek B., Dhem A., Coret-Nicaise M., Braem M., Lambrechts P., Vanherle G.: Comparative SEM and TEM examination of the ultrastructure of resin-dentin interdiffusion zone. J Dent Res 72: 495-501, **1993.**

24. Συστήματα συγκόλλησης πολυμερών - μετάλλων

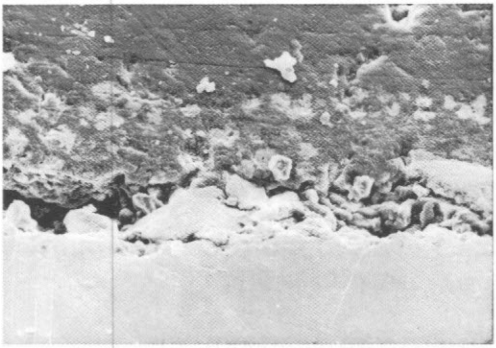
Στέφανος Κούρτης

Τα πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί ήδη πάνω από μισό αιώνα, για τη διαμόρφωση προστομιακών όψεων σε κατασκευές στεφανών και γεφυρών. Αρχικά, η χρήση της ακρυλικής ρητίνης σε λευκό χρώμα αποτέλεσε μια μεγάλη καινοτομία και προσέφερε πολύ ικανοποιητικά αισθητικά αποτελέσματα, σε σχέση με τις μεταλλικές προστομιακές επιφάνειες των προσθετικών εργασιών που χρησιμοποιούνταν μέχρι τότε.

Από την πρώτη εφαρμογή της ακρυλικής ρητίνης, ήταν γνωστή η ανάγκη της μηχανικής συγκράτησης του υλικού πάνω στο μεταλλικό σκελετό, καθώς τα πολυμερή υλικά δεν ενώνονται χημικά με το μεταλλικό υπόστρωμα.

Τα μηχανικά συγκρατήματα που τοποθετούνται στην προστομιακή όψη των στεφανών και γεφυρωμάτων (σφαιρίδια, δοκοί, υποσκαφές κ.λπ.), ενώ εξασφαλίζουν την αγκίστρωση του πολυμερούς υλικού, δεν μπορούν να εμποδίσουν τη δημιουργία σχισμοειδούς χώρου στα όρια πολυμερούς - μετάλλου. Ο σχισμοειδής χώρος προκαλείται από τη διαφορά του συντελεστή θερμικής διαστολής της ρητίνης και του μεταλλικού σκελετού. Η διαφορά αυτή είναι αρκετά σημαντική και σε ορισμένες περιπτώσεις, η συστολή της ρητίνης μπορεί να είναι έως και πενταπλάσια απ' ότι του μεταλλικού σκελετού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, να προκαλείται αποχωρισμός των ορίων και ο σχισμοειδής χώρος να μεγεθύνεται με τις συνεχείς μεταβολές της θερμοκρασίας στο στοματικό περιβάλλον (Εικ. 24.1.). Επίσης, η διείσδυση υγρών, μικροβίων και χρωστικών ουσιών στους σχισμοειδείς χώρους, προκαλεί δυσχρωμίες στα όρια ρητίνης - μετάλλου, καθώς και γαλβανικά στοιχεία διαφορικού αερισμού και διάβρωση.

Η χρήση των μηχανικών συγκρατημάτων προκαλεί ορισμένες δυσκολίες, όσον αφορά τη δημιουργία ικανοποιητικού αισθητικού αποτελέσματος, σε περιπτώσεις όπου το διαθέσιμο πάχος για το πολυμερές υλικό



Εικ. 24.1. S.E.M. σχισμοειδούς χώρου στα όρια ρητίνης - μετάλλου. Άνω: ρητίνη, Μέσον: αδιαφάνεια (opaque), Κάτω: μεταλλική επιφάνεια.

είναι περιορισμένο. Επίσης, τα μηχανικά συγκρατήματα εμποδίζουν την ομαλή διαβροχή της μεταλλικής επιφάνειας από την αδιαφάνεια (opaque) της ρητίνης και λειτουργούν σαν σημεία συσσώρευσης τάσεων.

Τα προβλήματα αυτά, που συνδέονται με την ανάγκη χρήσης μηχανικών συγκρατημάτων για πολυμερείς προστομιακές όψεις σε μεταλλοακρυλικές εργασίες, υπήρξαν το ερέθισμα για την προσπάθεια δημιουργίας χημικής σύνδεσης, ανάμεσα στα πολυμερή υλικά και τους μεταλλικούς σκελετούς. Τις προηγούμενες δεκαετίες προτάθηκαν διάφορες μέθοδοι, όπως η χρήση συγκολλητικών παραγόντων, οι συνδυασμοί χημικής ένωσης και μικρομηχανικής συγκράτησης, χωρίς όμως να επιτευχθούν μακροπρόθεσμα ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Τα κύρια προβλήματα σ' αυτές τις προσπάθειες, ήταν η δημιουργία ισχυρού δεσμού τόσο με τη ρητίνη, όσο και με το μεταλλικό σκελετό και η διατήρηση της σταθερότητας του δεσμού, στο υγρό και θερμικά ευμετάβλητο περιβάλλον του στόματος.

Τα τελευταία δέκα χρόνια, έχουν προταθεί ορισμένες λύσεις στο πρόβλημα της σύνδεσης ρητίνης - μετάλλου, ιδιαίτερα σε προστομιακές όψεις ακίνητων προσθετικών εργασιών, με την εισαγωγή στην οδοντιατρική κλινική πράξη, ορισμένων μεθόδων (συστημάτων) συγκόλλησης πολυμερών όψεων σε μεταλλικούς σκελετούς.

24.1. Ταξινόμηση των συστημάτων συγκόλλησης

Τα σύγχρονα συστήματα συγκόλλησης πολυμερών όψεων μπορούν να ταξινομηθούν, με βάση τη σύνθεση των ενδιάμεσων επιφανειών ή των ενεργών συγκολλητικών παραγόντων, που δημιουργούν τη χημική σύνδεση ανάμεσα στο πολυμερές υλικό και την μεταλλική επιφάνεια, σε:

1. Συστήματα με βάση πυριτιούχο επιφάνεια και σιλάνιο.
2. Συστήματα με βάση συγκολλητικούς παράγοντες
3. Συστήματα με βάση οξειδωμένη μεταλλική επιφάνεια.

Τα συστήματα συγκόλλησης προτείνονται για χρήση, κυρίως σε προστομιακές όψεις ακίνητων προσθετικών εργασιών με πολυμερή, μπορούν όμως, ανάλογα με την εργαστηριακή διαδικασία τους, να χρησιμοποιηθούν και σε άλλες περιπτώσεις, όπου επιδιώκεται χημική σύνδεση μεταλλικής επιφάνειας και πολυμερούς.

Στις ενδείξεις των συστημάτων συγκόλλησης, περιλαμβάνονται η χρήση σε σκελετούς γεφυρών τύπου Maryland (στην εσωτερική πλευρά των μεταλλικών πτερυγίων, σε συνδυασμό με την τεχνική της αδροποίησης), η επικάλυψη αγκίστρων μερικών οδοντοστοιχιών με ρητίνη, η χρήση σε ορθοδοντικά άγκιστρα, καθώς και η κατασκευή ή επισκευή πολυμερών όψεων σε τηλεσκοπικές εργασίες.

24.1.1. Συστήματα με βάση πυριτιούχο επιφάνεια και παράγοντα σιλανίου

Τα συστήματα της κατηγορίας αυτής, στηρίζουν τη δράση τους στη δημιουργία μιας πυριτιούχου επιφάνειας, πάνω στο ειδικά ενεργοποιημένο μεταλλικό υπόστρωμα. Η πυριτιούχος επιφάνεια συνδέεται με πολύ ισχυρό δεσμό με την υποκείμενη μεταλλική επιφάνεια και ενώνεται, επίσης, χημικά με τους ειδικούς συγκολλητικούς παράγοντες σιλανίου, που απλώνονται στη συνέχεια. Οι συγκολλητικοί παράγοντες σιλανίου δημιουργούν ισχυρό δεσμό με τα πολυμερή

υλικά των όψεων, καθώς διαθέτουν δύο χημικώς ενεργά άκρα. Τα διάφορα στρώματα, που δημιουργούνται στην μεσόφαση ρητίνης - μετάλλου, φαίνονται στην εικόνα 24.2.

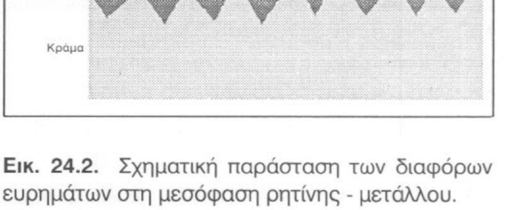
Η εργαστηριακή διαδικασία των συστημάτων αυτών, αρχίζει με την αμμοβολή της μεταλλικής επιφάνειας η οποία, όπως τουλάχιστον συστήνεται από τους περισσότερους κατασκευαστές, θα πρέπει να διαμορφώνεται λεία και χωρίς μηχανικά συγκρατήματα (Εικ. 24.3.). Η αμμοβολή είναι ένα ιδιαίτερα σημαντικό στάδιο, που υπάρχει σε όλα τα συστήματα σύνδεσης μετάλλου - ρητίνης. Εκτός από τον καθαρισμό της μεταλλικής επιφάνειας, η αμμοβολή πολλαπλασιάζει τη δραστική επιφάνεια επαφής ανάμεσα στα δύο υλικά, δημιουργεί μικροσυγκρατητικά στοιχεία και ενεργοποιεί το μεταλλικό υπόστρωμα, αυξάνοντας την επιφανειακή ενέργεια, οπότε διευκολύνεται η διαβροχή της από τους συγκολλητικούς παράγοντες.

Πάνω στο αμμοβολημένο μεταλλικό υπόστρωμα, δημιουργείται μια επιφάνεια πλούσια σε πυρίτιο, με την εναπόθεση οργανικών ενώσεων πυριτίου - οξυγόνου - άνθρακα με γενικό τύπο Si-Ox-C, καθώς η αναλογία πυριτίου - οξυγόνου δεν είναι επακριβώς καθορισμένη. Οι ενώσεις αυτές περιέχουν, επίσης, σε μεγάλο βαθμό οργανικά τμήματα και ρίζες υδροξυλίων, που δίνουν μια ελαστικότητα στην ολοκληρωμένη δομή της επιφάνειας.

Η ενδιάμεση πυριτιούχος επιφάνεια παρουσιάζει τελικά μια υαλώδη δομή, η οποία ακολουθεί όλες τις ανωμαλίες της επιφάνειας και έχει πολύ μικρό πάχος (0,05 - 0,1 μm). Καθώς η ενδιάμεση επιφάνεια προκύπτει από την καθίζηση ελάχιστων σε μέγεθος σωματιδίων, είναι εξαιρετικά πορώδης και οι πόροι αυτοί αποφράσσονται από το στρώμα σιλανίου που επικαλύπτει την επιφάνεια αργότερα. Η ενδιάμεση αυτή πυριτιούχος επιφάνεια δε διακρίνεται με γυμνό μάτι, είναι όμως ευδιάκριτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Εικ. 24.4.α και β.).

Σε ορισμένα συστήματα, η δημιουργία της ενδιάμεσης πυριτιούχου επιφάνειας, συνοδεύεται από αλλαγή του χρώματος της μεταλλικής επιφάνειας, ώστε να είναι δυνατός ο οπτικός έλεγχος του εργαστηριακού αυτού σταδίου (Εικ. 24.5.).

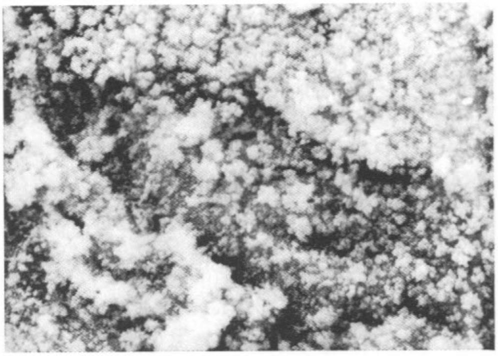
Για τη σύνδεση της πυριτιούχου επιφάνειας με τη ρητίνη – η οποία συνδέεται με πολύ σταθερό και ανθεκτικό στην υδρόλυση δεσμό με τα μεταλλικά στοιχεία – χρησιμοποιείται διάλυμα σιλανίου.



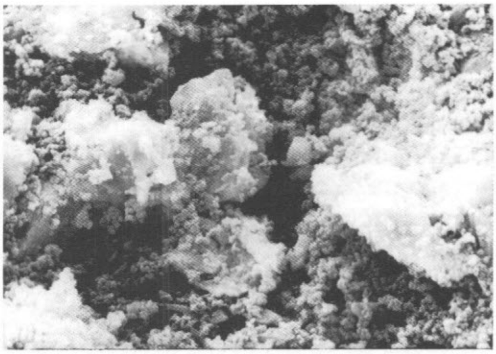
Εικ. 24.2. Σχηματική παράσταση των διαφόρων ευρημάτων στη μεσόφαση ρητίνης - μετάλλου.



Εικ. 24.3. Διαμόρφωση της μεταλλικής επιφάνειας χωρίς μηχανικά συγκρατήματα.



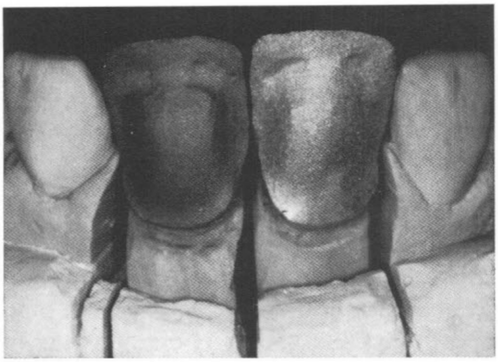
Εικ. 24.4. α. Μεταλλική επιφάνεια μετά τη δημιουργία του πυριτιούχου στρώματος στο σύστημα Silicoater, 10.000 x.



Εικ. 24.4. β. Μεταλλική επιφάνεια μετά τη δημιουργία του πυριτιούχου στρώματος στο σύστημα Rocatec, 10.000 x.

Τα σιλάνια και ειδικότερα τα οργανοσιλάνια είναι συμβατά με όλους σχεδόν τους τύπους των οργανικών πολυμερών, όμως η χημική συγγένεια των ακραίων ομάδων του πολυμερούς και του σιλανίου έχει ιδιαίτερη σημασία για τη δημιουργία ισχυρού δεσμού.

Ο μηχανισμός συγκόλλησης μετάλλου - ρητίνης, παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα 24.6. Αν και υπάρχουν διαφορές στον τρόπο δημιουργίας της ενδιάμεσης πυριτιούχου επιφάνειας και στην ακριβή σύνθεση του σιλά-

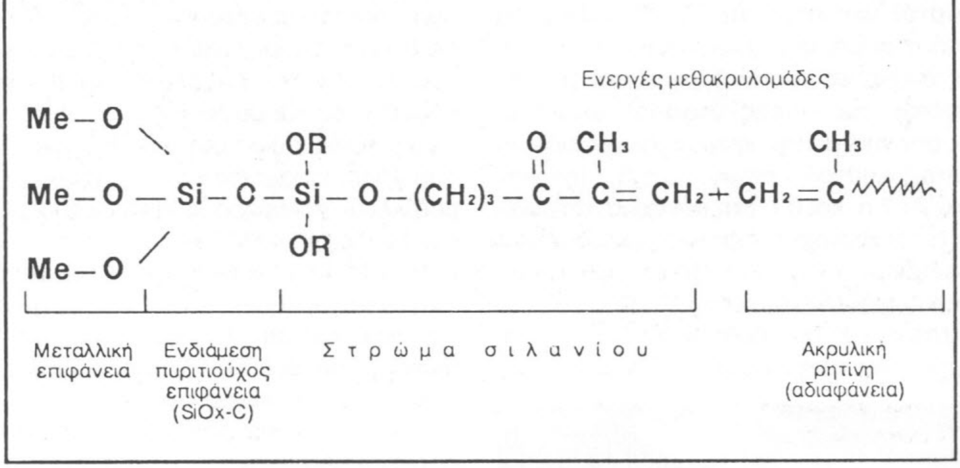


Εικ. 24.5. Μεταλλική επιφάνεια μετά την αμμοβολή (δεξιά στεφάνη) και μετά τη δημιουργία του πυριτιούχου στρώματος με το σύστημα Rocatec (αριστερή στεφάνη).

νιου, τα βασικά σημεία του μηχανισμού σύνδεσης είναι τα ίδια σε όλα τα συστήματα της κατηγορίας αυτής, που είναι και τα πιο διαδεδομένα διεθνώς. Συγκεκριμένα, στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα συστήματα Silicoater και Silicoater MD της εταιρείας Kulzer Co (Germany), καθώς και το σύστημα Rocatec της εταιρείας ESPE (Germany).

Στο σύστημα Silicoater, το οποίο είναι και το πρώτο που παρουσιάστηκε το 1984, η ενδιάμεση πυριτιούχος επιφάνεια δημιουργείται πυρολυτικά, με περιοδική έκθεση σε ανοικτή φλόγα προπανίου.

Το σύστημα Silicoater MD (1990), αποτελεί τον διάδοχο του συστήματος Silicoater, το οποίο γνώρισε πολύ ευρεία διάδοση και χρησιμοποιείται ακόμη σε πολλά εργαστήρια, αλλά και σαν σημείο αναφοράς σε διάφορες ερευνητικές εργασίες. Στο σύστημα Silicoater MD, η δημιουργία της ενδιάμεσης επιφάνειας γίνεται σε ειδικό φούρνο, με απόλυτο έλεγχο της θερμοκρασίας και υπάρχει οπτικός έλεγχος της επιφάνειας, λόγω αλλαγής του χρώματος του μετάλλου. Ιδιαίτερα σημαντική καινοτομία του συστήματος, είναι η προ-



Εικ. 24.6. Μηχανισμός συγκόλλησης ρητίνης -μετάλλου.

σθήκη ιόντων χρωμίου στην ενδιάμεση επιφάνεια, τα οποία ισχυροποιούν τον δημιουργούμενο δεσμό, ιδιαίτερα με ορισμένες κατηγορίες κραμάτων παλλαδίου, στα οποία είχε παρουσιαστεί μεγαλύτερος αριθμός αποτυχιών, σε εργαστηριακές και κλινικές έρευνες.

Στο σύστημα Rocatec, η ενδιάμεση πυριτιούχος επιφάνεια δημιουργείται με την αμμοβολή του μεταλλικού υποστρώματος με ειδικό οξείδιο του αργιλίου, πάνω στους κόκκους του οποίου υπάρχουν ενώσεις πλούσιες σε πυρίτιο. Για το σχηματισμό της ενδιάμεσης επιφάνειας, δε χρησιμοποιείται ενέργεια με τη μορφή φλόγας ή θερμότητας, αλλά αξιοποιείται η ενέργεια της κρούσης των κόκκων της αμμοβολής, κατά την πρόσκρουσή τους στη μεταλλική επιφάνεια. Το σύστημα Rocatec παρουσιάζει πλεονεκτήματα από εργαστηριακής πλευράς, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για επιδιόρθωση ήδη έτοιμων προσθετικών εργασιών, αφού δε χρειάζεται έκθεση της εργασίας σε φλόγα ή θερμότητα, όμως μειονεκτεί στο γεγονός ότι δεν είναι δυνατόν να ελεγχθεί με ακρίβεια το πάχος του πυριτιούχου στρώματος.

24.1.2 Συστήματα με βάση συγκολλητικούς παράγοντες

Στην κατηγορία αυτή, περιλαμβάνονται τα συστήματα Spectra-Link της εταιρείας Ivoclar και το σύστημα Sebond της εταιρείας Schutz Dental. Η χημική σύνδεση ρητίνης - μετάλλου βασίζεται στη δράση ισχυρών συγκολλητικών παραγόντων, που είναι ένα μίγμα από ενεργά μονομερή με πολλές ελεύθερες καρβοξυλομάδες. Τα ενεργά μονομερή ενώνονται με τα επιφανειακά οξείδια της μεταλλικής επιφάνειας και μπορούν επίσης να συμπολυμεριστούν με τις αλυσίδες του πολυμερούς.

Οι συγκολλητικοί παράγοντες στα συστήματα αυτά, βρίσκονται σε μορφή πάστας, η οποία απλώνεται πάνω στην αμμο-

βολημένη μεταλλική επιφάνεια, σε όσο το δυνατόν λεπτότερο στρώμα. Το ενδιάμεσο αυτό στρώμα, φωτοπολυμερίζεται σε ειδικές συσκευές και προετοιμάζεται για την υποδοχή της επίσης φωτοπολυμεριζόμενης ρητίνης, με την εφαρμογή ενός ειδικού λεπτόρρευστου ενεργοποιητή (primer) (Εικ. 24.7.α. και β.). Στη συνέχεια, απλώνεται η αδιαφάνεια της ρητίνης (opaque) και διαμορφώνεται η προστομιακή όψη με φωτοπολυμεριζόμενα υλικά.

Η αντοχή των συστημάτων της κατηγορίας αυτής είναι αρκετά υψηλή, δεν έχει όμως



Εικ. 24.7.α. S.E.M. μεταλλικής επιφάνειας μετά τον φωτοπολυμερισμό του συγκολλητικού παράγοντα, στο σύστημα Spectra - Link, 500 x.



Εικ. 24.7.β. S.E.M. της ίδιας μεταλλικής επιφάνειας μετά την εφαρμογή του ενεργοποιητή (primer) στο σύστημα Spectra - Link, 500 x.

τεκμηριωθεί ακόμη πλήρως η μακροπρόθεσμη αποτελεσματικότητά τους. Βασικό πλεονέκτημά τους είναι η απλή διαδικασία, που δεν απαιτεί πολύπλοκες εργαστηριακές τεχνικές και συσκευές.

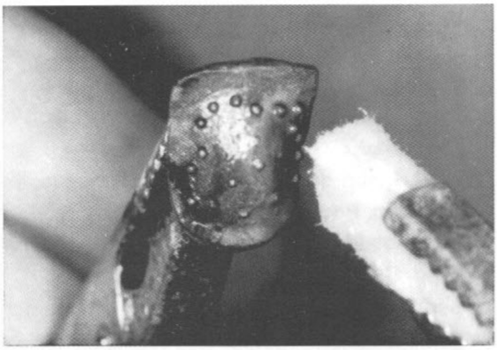
Ένας άλλος συγκολλητικός παράγοντας, που χρησιμοποιείται για τη χημική ένωση μετάλλου - πολυμερούς, είναι ο μεθακρυλικός ανυδρίτης 4-ΜΕΤΑ.

Ο ανυδρίτης 4-ΜΕΤΑ προστίθεται στην αδιαφάνεια (opaque) της ρητίνης, σε αναλογία μικρότερη από 10% και κατά τον πολυμερισμό του, οι διπλοί δεσμοί συμπολυμερίζονται με το πλέγμα της ρητίνης και δημιουργούνται σύμπλοκα στην μεσόφαση ρητίνης - μετάλλου.

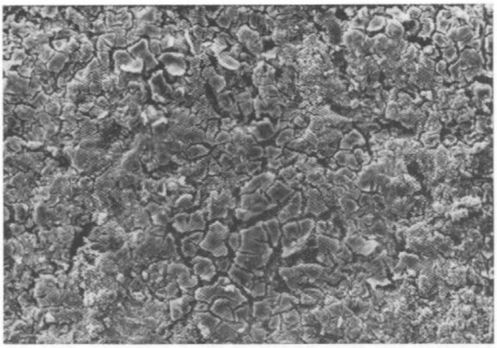
24.1.3. Συστήματα με βάση οξειδωμένη μεταλλική επιφάνεια

Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνεται το σύστημα OVS, το οποίο βασίζεται στη δημιουργία ενός στρώματος οξειδίων του κασσίτερου, πάνω σε αμμοβολημένη μεταλλική επιφάνεια. Το στρώμα του κασσίτερου εναποτίθεται στην προστομιακή επιφάνεια της προσθετικής εργασίας με ηλεκτρόλυση, σε ειδική συσκευή. Στο ένα ηλεκτρόδιο βρίσκεται στερεωμένος ειδικός σπόγγος, εμβαπτισμένος σε διάλυμα κασσίτερου, ενώ το άλλο ηλεκτρόδιο στερεώνεται στο άκρο της προσθετικής εργασίας. Κατ' αυτόν τον τρόπο, η εναπόθεση του κασσίτερου είναι πλήρως κατευθυνόμενη και δεν επεκτείνεται σε άλλες επιφάνειες της εργασίας (Εικ. 24.8.α. και β.). Στη συνέχεια, ο σκελετός βυθίζεται σε πυκνό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου, όπου οξειδώνεται το στρώμα του κασσίτερου και η μεταλλική επιφάνεια παίρνει ένα θαμπό γκρίζο χρώμα.

Στο σύστημα OVS, ιδιαίτερα σημαντικό ρό-



Εικ. 24.8.α. Ηλεκτρολυτική εναπόθεση κασσίτερου στο σύστημα OVS.



Εικ. 24.8.β. Μεταλλική επιφάνεια μετά την οξείδωση του στρώματος του κασσίτερου, 500 x.

λο παίζει, επίσης, η αδιαφάνεια (opaque) της ρητίνης, η οποία έχει δυνατότητα σύνδεσης με το στρώμα οξειδίων του κασσίτερου. Η αδιαφάνεια του συστήματος OVS πολυμερίζεται με θερμότητα και πίεση και γι' αυτό το λόγο η προστομιακή όψη δεν μπορεί να διαμορφωθεί από φωτοπολυμεριζόμενα υλικά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Fiedler A. und Sauer G.: Experimentelle und Klinische Untersuchungen zum Silicoater Verfahren. D.Z.Z., 43: 1045-1047, **1988.**

Geis-Gerstorfer J. und Frank G.: Besserer Verbund durch Silanisieren. Dent. Labor, 34: 1543-154, **1986.**

Guggenberger R.: Das Rocatec-System. Haftung durch tribochemische Beschichtung. D.2.2, 44: 874 - 876, **1989.**

Hanson O.: The Silicoater technique for resin-bonded prostheses: clinical and laboratory procedures. Quintess. Int., 20: 85-99, **1989.**

Ηλιάδης Γ. και Γονίδης Δ.: Μελέτη της συγκολλητικής ικανότητας πειραματικών αδιαφανειών (opaques) μεθακρυλικού μεθυλίου με οδοντιατρικά κράματα. Οδοντοστομ. Πρόοδος 39: 51-56, **1985.**

Jacob E. und Marx. R.: Silicoater Verfanren für die Klebebrucke D.Z.Z., 43:461-464, **1988.**

Kappert H.F.: Der Einfluss zweier Haftvermittlersysteme auf den Kunststoff-Metall-Verbund. Z.W.R., 98:129-130, **1989.**

Κούρτης Σ.: Αξιολόγηση συστημάτων συγκόλλησης πολυμερών όψεων σε μεταλλικό υπόστρωμα. Διδακτορική Διατριβή. Αθήνα **1992.**

Lindemann W.: Neue Verbundsysteme zwischen Kunststoffen und Dentallegierungen. Dent. Labor, 38: 509-514, **1990.**

Ludwig K.: Das Ivoclar - SR - Isosit Spectra - Link Verbund System. Eine vergleichende Untersuchung. Dent. Labor, 37: 757-761, **1989.**

Meiners H., Herrmann R., Spritzbarth S.: Zur Verbundfestigkeit des Rocatec-Systems. Dent. Labor, 38:185-188, **1990.**

Musil R. und Tiller H.J.: Die molekulare Kopplung der Kunststoff-Verblendung auf die Legierungsoberfläche. Dent. Labor, 32:1155-1161, **1984.**

Naegeli O.G., Duke E.S., Schwartz R. and Norling

B.K.: Adhesive bonding of composites to a casting alloy J. Prosth. Dent., 60: 279-283 **1988.**

Pröbster L. und Kourtis S.G.: Zur Oberflächenmorphologie von mit dem Rocatec system behandelten Legierungen D.Z.Z., 46:135-139 **1991.**

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Suckert R.: Das Sebond-MKV-System. Ein innovativer Metallkunststoff-Verbund. Dent. Labor, 35: 1009-1012, **1987.**

Tiller H.J., Gobel B., Magnus B., Musil R., und Bimberg R.: Werkstoffkundliche Grundlagen Zum Silicoater-MD-Verfahren Dent. Labor, 38: 78-82, **1990.**

Veen J.H. van der, Krajenbrick T.G., Brunsdijk A.E. and Poel A.C.: Resin bonding of tin-electroplated precious metal fixed partial dentures. Quintess Int. 17: 299-301, **1986.**

Weber H.: Technologie und Fortschritt in der Zahnärztlichen Prothetik und Werkstoff kunde D.Z.Z., 44: 572-578, **1989.**

25. Υλικά προστασίας του πολφού

Μετά την αφαίρεση της οδοντικής ουσίας, κατά το στάδιο της προετοιμασίας των δοντιών για στεφάνη ή έμφραξη, τα οδοντινοσωληνάρια μένουν ανοιχτά. Μέσω των ανοιχτών οδοντινοσωληναρίων, είναι δυνατόν να περάσουν χημικά ή θερμικά ερεθίσματα και να προκαλέσουν βλάβη στον πολφό του δοντιού.

Για να αποφευχθούν τέτοιες βλάβες, πρέπει τα οδοντινοσωληνάρια να καλύπτονται με κάποια ουσία, η οποία θα εμποδίσει τη βλάβη του πολφού, είτε από τα ίδια τα υλικά είτε από τη μετάδοση των θερμικών ερεθισμάτων.

Τέτοιες ουσίες, εκτός από τις κονίες οι οποίες ήδη αναφέρθηκαν, είναι τα βερνίκια και τα επιχρίσματα.

25.1. Βερνίκια

Είναι ουσίες που δημιουργούν προστατευτική ταινία στην οδοντίνη. Η ταινία αυτή προέρχεται από ρητίνη, η οποία βρίσκεται διαλυμένη μέσα σε πτητικό διαλυτικό μέσο.

Οι ρητίνες των βερνικιών αποτελούνται από μια ή περισσότερες φυσικές και συνθετικές ρητίνες, όπως κολοφώνιο, νιτρική κυτταρίνη, ρητίνη Copal κ.λπ. Το διαλυτικό μέσο μπορεί να είναι χλωροφόρμιο, οινόπνευμα, ακετόνη, αιθέρας, οξικό αμύλιο κ.λπ.

Ακόμη στο υλικό προστίθενται ευγενόλη, φθόριο, χλωροβουτανόλη και άλλες φαρμακευτικές ουσίες. Το φθόριο, το οποίο προστίθεται στα υλικά αυτά, προστατεύει το δόντι από επανατερηδονισμό, αυξάνοντας την αντοχή του στη διάλυση των οξέων.

Τα περισσότερα από αυτά τα συστατικά είναι αδιάλυτα στο νερό, ενώ μερικά έχουν διαλυτότητα που φτάνει το 1,3%, μετά τη βύθισή τους για μια εβδομάδα σε διάλυμα κιτρικού οξέος.

Ένα βερνίκι θα πρέπει να προστατεύει τον πολφό και την οδοντίνη από τη θερμότητα, καθώς και από την είσοδο ιόντων υδραργύρου από το αμάλγαμα μέσα στα οδοντινοσωληνάρια, ώστε να μην χρωματίζεται το δόντι. Ακόμη, θα πρέπει να προστατεύει τον πολφό από τα γαλβανικά ρεύματα και τη χημική διείσδυση διαφόρων ουσιών, ενώ παράλληλα θα πρέπει να απολυμαίνει την οδοντίνη και να έχει αντιμικροβιακές ιδιότητες.

Η προστασία που παρέχουν στον πολφό τα βερνίκια δεν είναι πάντα πλήρης, παρ' όλα αυτά όμως, εμποδίζουν αρκετά τη βλαπτική επίδραση των διαφόρων ερεθισμάτων.

Η χρήση των βερνικιών δε συνιστάται σε κοιλότητες, οι οποίες πρόκειται να εμφραχθούν με σύνθετες ρητίνες, γιατί οι διαλύτες τους είναι δυνατό να εμποδίσουν τον πολυμερισμό των ρητινών, ενώ το μονομερές των ρητινών είναι δυνατό να καταστρέψει τη συνέχεια της μεμβράνης του βερνικιού.

25.2. Επιχρίσματα

Και αυτά, όπως τα βερνίκια, είναι σε υγρή κατάσταση. Είναι εναιωρήματα υδροξειδίου του ασβεστίου ή οξειδίου του ψευδαργύρου. Το διαλυτικό μέσο μπορεί να είναι νερό ή οργανικός διαλύτης. Περιέχουν ακόμα διάφορα έκδοχα, όπως ρητίνες και διάφορα άλατα του φθορίου, καθώς και αντισηπτικές ουσίες. Για καλύτερη συγκράτηση του υδροξειδίου του ασβεστίου, το εναιώρημά του συμπληρώνεται με μεθυλική κυτταρίνη, η οποία είναι υδατοδιαλυτή και βοηθάει στην καλύτερη διασπορά του ασβεστίου. Μετά το στέγνωμά τους, παραμένει στα τοιχώματα του δοντιού λεπτή, συνεκτική μεμβράνη, η οποία αποτελείται από μεθυλική κυτταρίνη και υδροξείδιο του ασβεστίου.

Τα βερνίκια και τα επιχρίσματα τοποθετούνται στο δόντι με τη βοήθεια σφαιριδίου από βαμβάκι ή με πινέλο και μετά την εξαέρωση του πτητικού παράγοντα αφήνουν, όπως αναφέρθηκε, μια μεμβράνη πάνω στο δόντι, η οποία είναι διαπερατή από ορισμένα ιόντα και αδιαπέραστη από άλλα.

Δεν υπάρχει, σχεδόν, καμία διαφορά μεταξύ των διαφόρων σκευασμάτων που κυκλοφορούν, παρά μόνο στο χρώμα και το πάχος της μεμβράνης την οποία δημιουργούν.

Τα επιχρίσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε όλες τις περιπτώσεις, όπου ενδείκνυνται και τα βερνίκια. Ορισμένοι έχουν βρεί, ότι η χρήση τους εμποδίζει την ανάπτυξη των βακτηριδίων μέσα στα οδοντινοσωληνάρια, καθώς και στα τοιχώματα των κοιλοτήτων.

Κατά τη χρήση των επιχρισμάτων, ειδικά σε κοιλότητες, χρειάζεται προσοχή, ώστε να μην καλύπτεται η αδαμαντίνη της κοιλότητας, γιατί αυτό όχι μόνο δεν ωφελεί, αλλά είναι δυνατόν, εξαιτίας της διάλυσης της μεμβράνης από τα υγρά του στόματος, να παρατηρηθεί διεύρυνση του περιεμφρακτικού χώρου και ανάπτυξη δευτερογενούς τερηδόνας στα όρια της έμφραξης με την οδοντική ουσία.

25.3. Υδροξείδιο του ασβεστίου

Εκτός από τα βερνίκια και τα επιχρίσματα, τα οποία αναφέρθηκαν, για την προστασία του πολφού χρησιμοποιείται και το υδροξείδιο του ασβεστίου.

Το υδροξείδιο του ασβεστίου είναι ένας τύπος κονίας, της οποίας η αντοχή είναι πολύ μικρή, γι' αυτό και πάντοτε καλύπτεται από κονία άλλου τύπου, περισσότερο ανθεκτική.

Το υδροξείδιο του ασβεστίου ως προστατευτικό του πολφού πλεονεκτεί, αν συγκριθεί με τα άλλα που χρησιμοποιούνται για τον ίδιο σκοπό, γιατί δρα θεραπευτικά στο δόντι, προκαλώντας τη δημιουργία δευτερογενούς οδοντίνης.

Το υλικό φέρεται στο εμπόριο με τη μορφή υδατικού εναιωρήματος καθαρού υδροξειδίου του ασβεστίου ή με τη μορφή πάστας, η οποία εκτός από το υδροξείδιο του ασβεστίου περιέχει τριβασικό φωσφορικό ασβέστιο και ZnO σε γλυκοσαλικυλικό.

Ως καταλύτης για την πήξη του υλικού, περιέχεται στεατικός ψευδάργυρος σε αιθυλενική τολουενική σουλφοναμίδη και ένα σαλικυλικό, το οποίο αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου σχηματίζοντας άμορφο δισαλικυλικό ασβέστιο. Ακόμη, περιέχονται στο υλικό άλατα θειικού βαρίου, τα οποία το κάνουν ακτινοσκιερό.

Ο χρόνος πήξης του υλικού είναι 2,5 - 5,5 λεπτά και επιταχύνεται από την υγρασία. Το υλικό έχει χαμηλές τιμές αντοχής στον εφελκυσμό και τη θλίψη, καθώς και μικρό μέτρο ελαστικότητας. Η αντοχή στη θλίψη μετά πάροδο 7 λεπτών είναι 500 psi και

μετά από 24 ώρες ξεπερνάει, για ορισμένα σκευάσματα, τα 1100 psi. Το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας περιορίζει τη χρήση του, σε περιοχές οι οποίες απέχουν αρκετά από τον πολφό. Αν η οδοντίνη δεν έχει αρκετό πάχος, θα πρέπει το στρώμα του υδροξειδίου του ασβεστίου να καλύπτεται με κονία μεγάλης αντοχής. Παρ' όλα αυτά, έχει βρεθεί ότι το υλικό αντέχει στη δύναμη που ασκείται κατά τη συμπίεση του αμαλγάματος μέσα στην κοιλότητα.

Το υδροξείδιο του ασβεστίου σε πάχος 0,5 μm δρα ως θερμομονωτικό υλικό, λόγω της μικρής του θερμικής αγωγιμότητας.

Έχει βρεθεί ότι το υλικό διαλύεται, πράγμα το οποίο θεωρείται απαραίτητο για να έχει θεραπευτικό αποτέλεσμα. Το θεραπευτικό αποτέλεσμα, όπως αναφέρθηκε, οφείλεται στο ότι προκαλεί τη δημιουργία δευτερογενούς οδοντίνης και ακόμη στο ότι έχει αντιμικροβιακή δράση.

Το pH του είναι 9,2 - 11,7 και γι' αυτό μπορεί άνετα να τοποθετηθεί στην οδοντίνη, ακόμα και σε αποκαλυμμένο πολφό.

Η χρήση αδροποιητών της αδαμαντίνης θα πρέπει να γίνεται προσεκτικά, γιατί το οξύ του αδροποιητή είναι δυνατόν να περάσει μέσα από το στρώμα του υδροξειδίου του ασβεστίου και να προκαλέσει βλάβη στον πολφό.

25.4. Φύραμα ZnO και ευγενόλης

Το φύραμα οξειδίου του ψευδαργύρου και ευγενόλης χρησιμοποιείται ευρέως στην οδοντιατρική. Αποτελείται από ZnO που είναι σκόνη λευκή, άοσμη και άγευστη, αδιάλυτη στο νερό, ενώ είναι ευδιάλυτη στα αραιά οξέα. Όταν η σκόνη ενωθεί με ευγενόλη, σχηματίζει φύραμα εύπλαστο.

Η ευγενόλη ($C_{10}H_{12}O_2$) είναι μεθυλαιθέρας του π-οξυαλλυλοβενζολίου και περιέχεται σε ποσοστό 80 - 90% στο έλαιο καρυοφύλλων. Έχει ιδιάζουσα έντονη οσμή και ελαφριά μικροβιοστατική ιδιότητα. Παράλληλα, δρα καταπραϋντικά στον πολφό.

Επειδή το καθαρό ZnO έχει μικρή αντοχή σε θλιπτικές τάσεις, προστίθενται σ' αυτό διάφορες ουσίες, π.χ. πολυστερίνη, οι οποίες αυξάνουν την αντοχή του.

Η αναλογία σκόνης ZnO με την ευγενόλη για την παρασκευή του φυράματος, είναι 4:1 μέχρι 6:1. Η ευγενόλη που χρησιμοποιείται στην οδοντιατρική, περιέχει ευγενόλη 80-85% και το υπόλοιπο είναι βαμβακέλαιο. Η σκόνη, εκτός από ZnO, περιέχει κολοφώνιο, στεατικό ψευδάργυρο και οξικό ψευδάργυρο.

Σε μια κατηγορία κονιών ZnO, περιέχεται στο υγρό και ορθο-αιθυλοβενζοϊκό οξύ (EBA), εκτός από την ευγενόλη. Στη σκόνη του ZnO περιέχεται υδρογονωμένο κολοφώνιο και κρύσταλλοι χαλαζία, που ελαττώνουν τη διαλυτότητα της κονίας. Η σκληρότητα του EBA φτάνει τα 8.000 psi, όσο περίπου των οξυφωσφορικών. Η αντοχή στη θλίψη είναι 35–55 MPa, ενώ έχουν μικρή αντοχή στον εφελκυσμό.

Το φύραμα ZnO - ευγενόλης διεγείρει τους οδοντοβλάστες για παραγωγή δευτερογενούς οδοντίνης. Οι ιδιότητες αυτές, καθώς και η θαυμάσια βιολογική του συμπεριφορά έχουν κάνει το υλικό απαραίτητο στην καθημερινή οδοντιατρική πράξη.

Χρησιμοποιείται κυρίως για ουδέτερο στρώμα, για προσωρινές εμφράξεις και για προσωρινή συγκόλληση προσθετικών κατασκευών. Σαν ουδέτερο στρώμα προφυλάσσει τον πολφό από θερμικά και χημικά ερεθίσματα.

Επειδή η θερμική αγωγιμότητα δεν εξαρτάται μόνο από το υλικό, αλλά και από το πάχος του, το πάχος του φυράματος θα πρέπει να είναι 0,75 mm.

Η αντοχή σε δυνάμεις θλίψης θα πρέπει, σύμφωνα με τις προδιαγραφές της A.D.A.

Νο 30, να είναι 35 MN/m^2 μετά από 24 ώρες.
Η μόνη περίπτωση, κατά την οποία δε θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί σαν ουδέτερο στρώμα, είναι όταν πρόκειται να επακολουθήσει έμφραξη από σύνθετη ρητίνη, γιατί όπως είναι γνωστόν η ευγενόλη του φυράματος αναστέλλει τον πολυμερισμό της ρητίνης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

American Dental Association: Accepted dental therapeutics ed. 39 Chicago, The Association, **1982.**

Anderson S., Myers L.: Physical Properties of some Zinc and eugenol cements S.D.R. **1965.**

Anderson S.: Applied Dental Materials, Blackwell Scientific Publications, Oxford, London, Edinburgh, Melbourne, Fourth Edition, **1972.**

Farah J.W., Hood J.A.A., Craig R.G.: Effect of cement bases on the stresses in amalgam restorations J. Dent. Res. 54: 10, **1975.**

Going R.E.: Cavity liners and dentin treatment J.A. D.A. 69: 416, **1964.**

Going R.E.: Status report on cement bases. Cavity liners Varnishes, primers and cleansers. J.A.D.A. 85: 654, **1972.**

Mc Comb D.: Comparison of physical properties of commercial calcium hydroxide lining Cements. J.A.D.A. 107: 610, **1983.**

Σταθόπουλος Α. Απ.: Αριστοτέλους Αδάμ Οδοντιατρικά Υλικά, Εκδ. Παρισιάνος, Αθήνα **1988.**

Swartz M.L., Phillips R.W., Norman RD and Niblack B.F.: Role of cavity varnishes and bases in the penetration of cement constituents through tooth Structure. J. Prosth. Dent. 16: 963, **1966.**

26. Η επίδραση των οδοντιατρικών υλικών στον ανθρώπινο οργανισμό

Η χρησιμοποίηση των διαφόρων οδοντιατρικών υλικών μέσα στη στοματική κοιλότητα, για την αποκατάσταση βλαβών, δεν είναι πάντοτε άμοιρη δυσμενών για τον οργανισμό αποτελεσμάτων. Οι δυσμενείς επιδράσεις, που μπορεί να έχουν τα διάφορα οδοντιατρικά υλικά στον ανθρώπινο οργανισμό μπορεί να οφείλονται:

- **Σε χημική - τοξική δράση**
- **Σε αλλεργικές αντιδράσεις**
- **Σε μηχανικό ερεθισμό**
- **Σε δημιουργία γαλβανικών ρευμάτων**

26.1. Χημική - τοξική δράση

Μέσα στη στοματική κοιλότητα απελευθερώνονται, από τις στοματικές αποκαταστάσεις, διάφορα στοιχεία υπό μορφήν ατόμων, μορίων ή ιόντων. Έτσι, από τα διάφορα κράματα ευγενών μετάλλων ή τις κολλήσεις τους, μπορεί να απελευθερώνονται: Χρυσός, πλατίνα, άργυρος, ψευδάργυρος, κασσίτερος, χαλκός, κάδμιο.
Από τα βασικά κράματα Co-Cr και Ni-Cr μπορεί να απελευθερώνονται: Βηρύλλιο, χρώμιο, μολυβδαίνιο, νικέλιο, σίδηρος, κοβάλτιο.
Από τα αμαλγάματα: Υδράργυρος, άργυρος, χαλκός, ψευδάργυρος, κασσίτερος.
Από τις κονίες: Ιόντα H^+ (ιδιαίτερα κατά την πήξη τους).
Από τις συνθετικές ρητίνες : Στοιχεία του ενεργοποιητή, χρωστικές, μονομερές, σταθεροποιητές, κόκκοι γυαλιού.

26.1.1. Μέταλλα

Τα διάφορα μέταλλα που απελευθερώνονται από τα οδοντιατρικά κράματα, δεν είναι απαραίτητα κάτι ξένο για τον ανθρώπινο οργανισμό, αλλά μπορεί να ανήκουν στα ιχνοστοιχεία που περιέχονται στις διάφορες τροφές. Από αυτά ο σίδηρος, το κοβάλτιο και ο ψευδάργυρος ανήκουν στα απαραίτητα για τον οργανισμό ιχνοστοιχεία.
Τα υπόλοιπα, ανάλογα με την ποσότητα που απελευθερώνεται μέσα στη στοματική κοιλότητα, είναι από αμφισβητούμενα, ως προς την τοξικότητά τους, μέχρι σαφώς τοξικά, όπως ο υδράργυρος, το κάδμιο και το βηρύλλιο.
Η απλή επαφή των κραμάτων με το βλεννογόνο του στόματος δεν προκαλεί τοξικές αντιδράσεις, όπως τοξικές αντιδράσεις δεν αναμένονται μετά από κατάποση διαφόρων ξεσμάτων ή και σταγόνων υδραργύρου ή τεμαχιδίων αμαλγάματος.
Τα διάφορα μεταλλικά στοιχεία δεν απορροφώνται πρακτικά από το βλεννογόνο του στομάχου και αποβάλλονται χωρίς να προκαλούν εμφανείς βλάβες.

Προκειμένου να απορροφηθεί ένα μέταλλο από το γαστρεντερικό σωλήνα, πρέπει να βρίσκεται υπό μορφήν ιόντων (π.χ. λόγω διάβρωσης). Απορρόφηση από τους πνεύμονες είναι δυνατή, εάν το στοιχείο εισπνευσθεί υπό μορφή ατόμων (ατμός) ή μορίων (π.χ. εισπνοή οξειδίων κατά το λειώσιμο).

Στην περίπτωση της απορρόφησης από τον ανθρώπινο οργανισμό των διαφόρων στοιχείων, σημαντικό ρόλο παίζει η ποσότητα του απορροφούμενου στοιχείου, η οποία προστιθέμενη στην ποσότητα που προσλαμβάνεται με την τροφή, είναι δυνατό να αυξηθεί επικίνδυνα. «Το δηλητήριο» έλεγε ο Παράκελσος, «είναι έννοια ποσοτική και όχι ποιοτική».

Οι περισσότεροι ερευνητές δε θεωρούν σήμερα πιθανή μια τοξική-χημική επίδραση των κραμάτων, που σήμερα χρησιμοποιούνται στη στοματική κοιλότητα, με την προϋπόθεση πάντοτε της σωστής επεξεργασίας τους. Εξαίρεση αποτελεί ο υδράργυρος του αμαλγάματος, η τοξική επίδραση του οποίου αποτελεί αιτία πολλών συζητήσεων.

Μια πρόσφατη δημοσίευση, το 1988, από τα πανεπιστήμια του Lübeck και του Erlangen-Nürnberg, αναφέρει: Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι, εμφράξεις από αμάλγαμα απελευθερώνουν ορισμένη ποσότητα υδραργύρου, ο οποίος απορροφάται στη συνέχεια από τον ανθρώπινο οργανισμό.

Η επιβάρυνση, όμως, του ανθρώπινου οργανισμού από τον υδράργυρο, που περιέχεται στις εμφράξεις από αμάλγαμα ή οφείλεται στην αφαίρεση παλαιών τέτοιων εμφράξεων, είναι της τάξης μερικών μg και δεν υπερβαίνει τις ποσότητες υδραργύρου που προσλαμβάνονται καθημερινά με τις τροφές (στην Ομοσπονδιακή Γερμανία κυμαίνεται μεταξύ 13 και 27 μg την ημέρα κατ' άτομο).

Εάν οι ελάχιστες αυτές ποσότητες υδραργύρου είχαν τοξική επίδραση στα έμβρυα ή οδηγούσαν σε τερατογεννέσεις, τότε χώρες με μεγάλη κατανάλωση ψαριών, όπως η Ιαπωνία ή η Σουηδία, θα παρουσίαζαν αύξηση σε αποβολές και τερατογεννέσεις. Επιπλέον, θα έπρεπε να υπάρχουν περισσότερο εμφανή αποτελέσματα σε γυναίκες που επαγγελματικά είναι εκτεθειμένες στον υδράργυρο.

Τα αποτελέσματα πειραμάτων σε ζώα δείχνουν, ότι ο υδράργυρος και οι ενώσεις του επιδρούν τοξικά στα έμβρυα και προκαλούν τερατογεννέσεις, σε δόσεις όμως πολύ πάνω από αυτές που απελευθερώνονται από τις εμφράξεις αμαλγάματος.

Έτσι, η ποσότητα που απαιτείται για να προκαλέσει τερατογέννεση σε γάτες, αντιστοιχεί με καθημερινή πρόσληψη 15 mg υδραργύρου για μια έγκυο γυναίκα βάρους 60 kg. Η ποσότητα αυτή είναι 1000 φορές μεγαλύτερη, από αυτή που μπορεί να απελευθερωθεί από τις εμφράξεις αμαλγάματος.

Το 1987, Σουηδοί εμπειρογνώμονες συνέστησαν την αποφυγή εκτεταμένων εμφράξεων από αμάλγαμα κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης, με τη δικαιολογία ότι: «Μεταλλικός υδράργυρος διαπερνά τον πλακούντα και δημιουργούνται έτσι προϋποθέσεις βλαβών στο έμβρυο. Ο παραπάνω κίνδυνος δεν είναι όμως επιβεβαιωμένος ούτε πειραματικά, ούτε επιδημιολογικά».

Σύμφωνα με άλλους ερευνητές, το γεγονός ότι ο υδράργυρος μεταφέρεται από τη μητέρα στο έμβρυο δεν αποτελεί κάποια ιδιαιτερότητα, αλλά αποτελεί κανόνα για όλα σχεδόν τα στοιχεία που κυκλοφορούν στον οργανισμό της μητέρας. Κάθε τοξική ουσία που κυκλοφορεί στον οργανισμό της, αποτελεί επικίνδυνο παράγοντα για το έμβρυο, ο οποίος όμως εξαρτάται σημαντικά από την ποσότητα της επικίνδυνης ουσίας που προσλαμβάνεται.

Στην περίπτωση του υδραργύρου, προκειμένου η πρόσληψη από τη μητέρα να διατηρείται σε όσο το δυνατό χαμηλότερα επίπεδα, πρέπει η αφαίρεση παλαιών εμφράξεων αμαλγάματος να γίνεται με καταιωνισμό νερού και ισχυρή χειρουργική αναρρόφηση. Πρέπει, επίσης, οι εμφράξεις αμαλγάματος στις εγκύους να περιορίζονται στις απολύτως αναγκαίες.

Υπολείμματα αμαλγάματος, τα οποία παρατηρούνται συχνά στο συνδετικό ιστό του στόματος, δεν εμφανίζουν πάντοτε ουδέτερη συμπεριφορά. Παρά το γεγονός, ότι δεν εμφανίζονται φλεγμονώδεις αντιδράσεις στην περιοχή των τεμαχιδίων του αμαλγάματος, βρέθηκαν όμως λεπτότατοι κόκκοι αμαλγάματος στα τοιχώματα των αγγείων.

Ενώ η ποσότητα αυτή δε θεωρείται αρκετή για κάποια τοξική βλάβη, δεν μπορεί να αποκλειστεί μια αλλεργική αντίδραση του οργανισμού. Γενικά, μια τοξική αντίδραση που να οφείλεται σε εμφράξεις αμαλγάματος πρέπει να θεωρείται πολύ σπάνια, ενώ συχνότερες θεωρούνται οι αλλεργικές αντιδράσεις.

Από τα υπόλοιπα οδοντιατρικά κράματα που τοποθετούνται στη στοματική κοιλότητα, αυτό που έχει ιδιαίτερη σημασία για την υγεία, είναι η σκόνη ή οι ατμοί που δημιουργούνται κατά το λειώσιμο και την επεξεργασία αυτών των κραμάτων.

Τα μεταλλικά στοιχεία που θεωρούνται, σε αυτή την περίπτωση, ιδιαίτερα επικίνδυνα είναι το κάδμιο, το βηρύλλιο, αλλά επίσης και το χρώμιο, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος. Η αποφυγή της εισπνοής των παραπάνω στοιχείων, αλλά και γενικά αερίων ή σκόνης κατά την επεξεργασία των οδοντιατρικών υλικών γενικά, επιτυγχάνεται με ισχυρούς απορροφητήρες, μάσκες και έλεγχο της ποιότητας του αναπνεόμενου αέρα.

26.1.2. Μη μεταλλικά στοιχεία

α. Συνθετικές ρητίνες οδοντοστοιχιών

Το μονομερές του μεθακρυλικού μεθυλεστέρος (ΜΜΑ) είναι τοξικό όταν έρθει, υπό τη μορφή υγρού, σε επαφή με το δέρμα και το βλεννογόνο. Ερεθίζει επίσης, υπό τη μορφή ατμών, τον επιπεφυκότα και τις αναπνευστικές οδούς.

Οι έτοιμες οδοντοστοιχίες εμφανίζουν, ακόμη και όταν έχουν υποστεί σωστό πολυμερισμό, υπολειπόμενο μονομερές 0,2 - 1% κ.β. όταν έχουν πολυμεριστεί εν θερμώ και 3 - 5% (αρχικώς) όταν έχουν πολυμεριστεί εν ψυχρώ. Η ποσότητα, όμως, του μονομερούς που απελευθερώνεται στο σάλιο, δεν είναι αρκετή για να προκαλέσει χημική-τοξική δράση στο βλεννογόνο. Το ίδιο ισχύει για τις ποσότητες των ενεργοποιητικών, σταθεροποιητικών και χρωστικών ουσιών που υπάρχουν σε όλες τις συνθετικές ρητίνες των οδοντοστοιχιών.

β. Εμφρακτικά υλικά

Τόσο τα μονομερή υλικά των συνθέτων ρητινών για εμφράξεις, όσο και τα οξέα (H^+ ιόντα) των κονιών προκαλούν, μέσω του οδοντικού τραύματος, τοξική επίδραση στον πολφό. Γι' αυτό το λόγο, είναι απαραίτητη η τοποθέτηση ουδέτερων στρωμάτων ή προστατευτικών επιχρισμάτων, πριν από την τοποθέτηση αυτών των ουσιών.

Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται, κατά τη χρησιμοποίηση ως ουδέτερων στρωμάτων ψευδαργυροφωσφορικών κονιών. Εφ' όσον αυτές οι κονίες χρησιμοποιούνται σαν ουδέτερα στρώματα σε βαθειές κοιλότητες, χρειάζεται, πριν από την τοποθέτησή τους, η προστασία του πολφού με κάποιο σκεύασμα υδροξειδίου του ασβεστίου.

Οι διάφορες έρευνες, ως προς την τοξικότητα των υαλοϊονομερών κονιών, είναι πολλές φορές εκ διαμέτρου αντίθετες μεταξύ τους. Ορισμένοι ερευνητές συνιστούν, παρά τη γενικά παραδεκτή καλή βιοσυμβατότητα αυτών των κονιών, τη χρησιμοποίηση ουδέτερου στρώματος υδροξειδίου του ασβεστίου σε κοιλότητες που πλησιάζουν πολύ στον πολφό.

Η επίδραση, επίσης, στον πολφό των διαφόρων σκευασμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου εμφανίζει σημαντικές διαφορές από σκεύασμα σε σκεύασμα, έτσι ώστε να μην θεωρούνται όλα τα σκευάσματα υδροξειδίου του ασβεστίου κατάλληλα για ουδέτερο στρώμα.

26.2. Αλλεργικές αντιδράσεις

Παρά το γεγονός, ότι πολλά οδοντιατρικά υλικά δεν είναι τοξικά κατά την τοποθέτησή τους στο στόμα ή κατά την επεξεργασία τους, είναι δυνατόν τα ίδια αυτά υλικά να μην γίνονται ανεκτά, μέσα στη στοματική κοιλότητα, λόγω αλλεργικών αντιδράσεων τις οποίες προκαλούν.

Οι ουσίες, οι οποίες έχουν την ικανότητα να δράσουν σαν αντιγόνα, ώστε να δημιουργηθούν ειδικά αντισώματα, τα οποία στη συνέχεια οδηγούν στην ευαισθητοποίηση απέναντι σ' αυτές τις ουσίες, είναι τα λευκώματα.

Ουσίες που δεν είναι λευκώματα, πρέπει να συνδεθούν κατ' αρχήν με ένα λεύκωμα, ώστε να προκαλέσουν τη δημιουργία αντισωμάτων. Τις ουσίες αυτές ομομάζουμε ημιαντιγόνα. Εφ' όσον, όμως, προηγηθεί μια ευαισθητοποίηση, το ημιαντιγόνο μπορεί μόνο του πλέον να προκαλέσει αλλεργική αντίδραση. Το αντιγόνο, απέναντι στο οποίο δημιουργήθηκε μια ευαισθητοποίηση, αποτελεί, για τον οργανισμό που προσβλήθηκε, ένα αλλεργιογόνο. Ενώ η κλινικά μη εμφανής ευαισθητοποίηση, μέσω ενός αντιγόνου, εξαρτάται από την ποσότητα, η αλλεργική αντίδραση σε μια νέα επαφή με τον ευαισθητοποιημένο οργανισμό είναι ανεξάρτητη από την ποσότητα. Ακόμη και ίχνη του αλλεργιογόνου είναι αρκετά για τη δημιουργία αλλεργικής αντίδρασης.

Τα διάφορα στοιχεία και οι διάφορες ενώσεις που περιέχονται στα οδοντιατρικά υλικά, μπορούν να δράσουν σαν ημιαντιγόνα, μόνον εφ' όσον ενωθούν με λεύκωμα. Γνωστά ημιαντιγόνα είναι κυρίως το χρώμιο, το νικέλιο, το μονομερές του ΜΜΑ και οι καταλύτες των αποτυπωτικών υλικών με βάση τις σιλικόνες και τους πολυαιθέρες. Σαν ημιαντιγόνα, αν και σε μικρότερη συχνότητα, μπορούν να δράσουν γενικά και άλλες ουσίες, όπως π.χ. ο χρυσός και ο υδράργυρος.

Οι περισσότερες αλλεργικές αντιδράσεις που προκαλούνται από τα οδοντιατρικά υλικά, είναι εντοπισμένες, με συμπτώματα που εμφανίζονται στην περιοχή που ακουμπάει το υλικό ή στη γύρω περιοχή και πολύ σπάνια έχουμε εξωστοματικές αντιδράσεις, αντιδράσεις από το δέρμα και βρογχικό άσθμα. Τα συμπτώματα, στις αλλεργικές εξ' επαφής αντιδράσεις, είναι ερυθηματώδεις και σε μικρότερο βαθμό οιδηματώδεις μεταβολές του βλεννογόνου, ιδιαίτερα της περιοχής που έρχεται σε επαφή με την πρόσθεση, αλλά επίσης και του βλεννογόνου των παρειών, της γλώσσας και των χειλέων. Επιπλέον, εμφανίζονται υποκειμενικά συμπτώματα, όπως κάψιμο, πόνοι, μεταβολές στη γεύση, μέχρι και πλήρης απώλεια γεύσης.

Η εμφάνιση συμπτώματος καύσου, χωρίς ορατή φλεγμονή του βλεννογόνου, δεν αποτελεί τυπικό σύμπτωμα αλλεργικής αιτιολογίας και κακώς αναφέρεται σαν τέτοιο στη βιβλιογραφία. Τέτοια συμπτώματα, τα οποία περιγράφονται από τους ασθενείς

σαν ιδιαίτερα βασανιστικά, εμφανίζονται ιδιαίτερα σε γυναίκες κατά την εμμηνόπαυση, εξ αιτίας κυρίως κινητών προσθέσεων (ως επί το πλείστον από ολικές οδοντοστοιχίες της πάνω γνάθου), αλλά και ακίνητων. Οι έλεγχοι, που γίνονται σε αυτές τις περιπτώσεις, για αλλεργία είναι σχεδόν πάντοτε αρνητικοί, ενώ η αντικατάσταση του υπεύθυνου υλικού με κάποιο άλλο, δε βελτιώνει την κατάσταση. Το ίδιο ισχύει και για το μεγαλύτερο αριθμό περιπτώσεων εμφράξεων αμαλγαμάτων, τα οποία ενοχοποιούνται ως μη ανεκτά και αντικαθίστανται από άλλα εμφρακτικά υλικά.
Πιθανώς η αιτία βρίσκεται σε ψυχολογικούς παράγοντες, οι οποίοι παίζουν κάποιο ρόλο στην αποδοχή, από το άτομο, τέτοιου είδους οδοντικών προσθέσεων. Έχοντας υπ' όψη μας τα παραπάνω, μπορούμε να αποκλείσουμε μια αλλεργική αντίδραση από το βλεννογόνο του στόματος, εφ' όσον ο επιδερμικός έλεγχος αποβαίνει αρνητικός.
Ο συνηθισμένος τρόπος διεξαγωγής του επιδερμικού ελέγχου συνίσταται στην τοποθέτηση, στην περιοχή της βάσης του τραχήλου, ενός έμπλαστρου με την υπό έλεγχο ουσία.
Για τον έλεγχο της ευαισθητοποίησης απέναντι στις συνθετικές ρητίνες των οδοντοστοιχιών, χρησιμοποιείται σαν υλικό ελέγχου: υλικό της οδοντοστοιχίας που φέρει ο ασθενής, υπό μορφή σκόνης (τρίβεται η οδοντοστοιχία με τη βοήθεια φρέζας), ανακατεμένο με ποσότητα βαζελίνης μεγέθους ρεβυθιού και μια σταγόνα μονομερούς.
Σαν μάρτυρας χρησιμοποιείται πολυμερές (σκόνη πολυμερούς από το οποίο κατασκευάστηκε η οδοντοστοιχία) και βαζελίνη. Η διάρκεια παραμονής του έμπλαστρου είναι 24 ώρες και ακόμη καλύτερα 72 ώρες.
Προκειμένου να ελέγξουμε τα διάφορα κράματα που χρησιμοποιούνται στις στοματικές αποκαταστάσεις, χρησιμοποιούμε λεπτές πλάκες από το προς έλεγχο κράμα, τις οποίες στερεώνουμε με λευκοπλάστη στη βάση του τραχήλου.

26.2.1. Διάγνωση αλλεργικών αντιδράσεων

Τις περισσότερες ενδείξεις για τη συμπεριφορά ενός υλικού σαν αλλεργιογόνο, δίνει η θετική αντίδραση στον επιδερμικό έλεγχο, που γίνεται με το ύποπτο υλικό. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να επισημανθεί η διαφορετική συμπεριφορά του δέρματος και του βλεννογόνου στις αλλεργικές αντιδράσεις. Ενώ ο βλεννογόνος του στόματος είναι περισσότερο ευαίσθητος, απ' ότι το δέρμα, στην επίδραση τοξικών ουσιών, η συμπεριφορά του απέναντι στα αλλεργιογόνα είναι ακριβώς αντίθετη. Απαιτείται, δηλαδή, για την εμφάνιση μιας αλλεργικής αντίδρασης στο βλεννογόνο του στόματος, πενταπλάσια μέχρι δωδεκαπλάσια ποσότητα, απ' ότι χρειάζεται για την εμφάνιση αλλεργικής αντίδρασης στο δέρμα.
Στη βιβλιογραφία αναφέρονται π.χ. περιπτώσεις ασθενών αλλεργικών στο νικέλιο, οι οποίοι όμως δεν εμφάνισαν καμιά αλλεργική αντίδραση μετά την τοποθέτηση στο στόμα τους ναρθήκων από κράμα νικελίου - χρωμίου.
Αναφέρονται, επίσης, ασθενείς που εμφάνιζαν δερματίτιδα εξ επαφής στο μονομερές των συνθετικών ρητινών (οδοντοτεχνίτες) και οι οποίοι έφεραν, χωρίς συμπτώματα, εργασίες απο μεθακρυλικό - μεθύλιο στο στόμα τους.
Από τα μέχρι σήμερα γνωστά δεδομένα, τα οδοντιατρικά υλικά που ενοχοποιούνται για την εμφάνιση αλλεργικών αντιδράσεων είναι κυρίως: Οι συνθετικές ρητίνες, τα μέταλλα και τα αποτυπωτικά υλικά.

26.2.2. Συνθετικές ρητίνες

Στην παλαιότερη βιβλιογραφία το υπολειπόμενο μονομερές, μετά τον πολυμερισμό των συνθετικών ρητινών, αναφέρεται σαν αιτία τοξικών και αλλεργικών αντιδράσεων σε ασθενείς που φέρουν οδοντοστοιχίες.

Η τοξική, όμως, επίδραση του μονομερούς (το οποίο έχει σαφώς τοξική δράση σε ποσότητες πάνω από 5%), η οποία είναι δυνατή σε περίπτωση ατελούς πολυμερισμού ή ήδη τραυματισμένου βλεννογόνου, διαρκεί μόνο λίγες μέρες. Το υπολειπόμενο μονομερές (το πολύ μέχρι 5%) υδρολύεται (ξεπλένεται) μέσα στο υγρό στοματικό περιβάλλον και πέφτει σε τιμές κάτω του 0,5%, οι οποίες διατηρούνται ακόμη και μετά από μακροχρόνιο πολυμερισμό.

Τα εν θερμώ πολυμερή περιέχουν λιγότερο υπολειπόμενο μονομερές απ' ότι τα εν ψυχρώ, τα οποία παρ' όλα αυτά δεν είναι περισσότερο επιβλαβή απ' ότι τα εν θερμώ.

Η μεγάλη συχνότητα αλλεργικών αντιδράσεων, για τις οποίες παραπονούνται οι ασθενείς και στις οποίες παρατηρούνται εμφανείς φλεγμονώδεις μεταβολές (ποσοστό 27 - 43% των κινητών προσθέσεων), δεν οφείλεται στο υλικό των προσθέσεων. Η αιτία, σε αυτές τις περιπτώσεις, πρέπει να αναζητηθεί σε μηχανικούς, μικροβιακούς και ενδογενείς παράγοντες. Περιπτώσεις στις οποίες δε γίνεται ανεκτή μια οδοντοστοιχία, λόγω αλλεργικής αιτιολογίας, υπολογίζεται ότι ανέρχονται σε ποσοστό μόνο 2 - 3‰.

Τα πιθανότερα αλλεργιογόνα που περιέχονται στα ακρυλικά είναι :

Το πολυ-μεθακρυλικό μεθύλιο (πολυμερές), το μεθακρυλικό μεθύλιο (μονομερές), η υδροκινόνη, το υπεροξείδιο του βενζολίου, η διβουτυλοφθαλεΐνη και διάφορες χρωστικές.

- **Το πολυμερές του μεθακρυλικού μεθυλίου** θεωρείται πολύ ανεκτό βιολογικά, ενώ αλλεργικές αντιδράσεις, που οφείλονται σε αυτό, είναι πολύ σπάνιες.
- **Το μεθακρυλικό μεθύλιο** (μονομερές) ενοχοποιείται για τις περισσότερες αλλεργικές αντιδράσεις, που οφείλονται στα υλικά στοματικών αποκαταστάσεων.
- **Η υδροκινόνη,** η οποία προστίθεται σαν σταθεροποιητής, βρίσκεται σε αναλογία 0,01% μέσα στην πολυμερισμένη συνθετική ρητίνη, έτσι ώστε στην επιφάνεια υπάρχουν μόνον ίχνη της. Αν και η υδροκινόνη προκαλεί συχνά αλλεργικές αντιδράσεις, θεωρείται ότι έχει, στην περίπτωση του μεθακρυλικού μεθυλίου, μικρή αλλεργιογόνο δράση, πιθανόν λόγω της χαμηλής της περιεκτικότητας.
- **Το υπεροξείδιο του βενζολίου,** το οποίο χρησιμεύει σαν παράγοντας ενεργοποίησης, περιέχεται στο πολυμερές σε μια αναλογία 0,2 - 0,5%. Σε αυτή την αναλογία δεν είναι τοξικό.
- **Η διβουτυλοφθαλεΐνη,** η οποία περιέχεται στο μονομερές σαν πλαστικοποιητική ουσία, δε θεωρείται τοξική.
- **Οι διάφορες χρωστικές ουσίες,** που περιέχονται στα ακρυλικά, είναι δυνατόν, υπό προϋποθέσεις, να προκαλέσουν αλλεργικές αντιδράσεις, παρά το γεγονός ότι δεν αποδείχτηκαν τοξικές σε πειράματα με ζώα.

Κατά τη χρησιμοποίηση της πολυεστερικής συνθετικής ρητίνης Scutan, για την κατασκευή προσωρινών στεφανών και γεφυρών, εμφανίζονται σχετικά συχνές αλλεργικές αντιδράσεις στα χέρια του οδοντογιατρού ή της βοηθού που το επεξεργάζεται και στο βλεννογόνο των ασθενών μετά από 24 ώρες.

Σαν αιτία θεωρείται ο καταλύτης (Methy-p-toluolsulfonat), πράγμα που επιβεβαιώνεται και από την έλλειψη αλλεργικών αντιδράσεων μετά την αλλαγή του καταλύτη.

26.2.3. Αποτυπωτικά υλικά

Από τα αποτυπωτικά υλικά, οι πολυαιθέρες συγκαταλέγονται ανάμεσα σε αυτά που προκαλούν αλλεργία εξ επαφής στους οδοντογιατρούς, τους ασθενείς και το βοηθητικό προσωπικό που το επεξεργάζεται. Η ευαισθητοποίηση του βλεννογόνου γίνεται μετά από επαφή λίγων λεπτών με το αποτυπωτικό υλικό.

26.2.4. Οδοντιατρικά φάρμακα

Στην οδοντιατρική χρησιμοποιούνται διάφορα φαρμακευτικά σκευάσματα για τη μεταχειρουργική αγωγή, την έμφραξη ριζικών σωλήνων και την προστασία του πολφού. Ανάμεσα στα πλέον εύχρηστα ανήκουν τα αντιβιοτικά (για τοπική χρήση), τα οποία τοποθετούνται υπό τη μορφή κώνων μέσα στα τραύματα ή περιέχονται σε διάφορα εμφρακτικά υλικά των ριζικών σωλήνων. Από τα αιθέρια έλαια, αυτό που έχει ιδιαίτερη σημασία, λόγω της εξ επαφής αλλεργίας που εμφανίζει, είναι η ευγενόλη. Η ευαισθητοποίηση των ασθενών απέναντι στην ευγενόλη, εμφανίζεται κυρίως κατά την τοποθέτηση χειρουργικών κονιών, μετά από χειρουργικές επεμβάσεις στο περιοδόντιο.
Ανάμεσα στα διάφορα αντισηπτικά, σαν αλλεργιογόνα δρούν κυρίως η φορμαλίνη και τα παράγωγα της φενόλης.
Στα οδοντιατρικά φάρμακα συγκαταλέγονται επίσης τα τοπικά αναισθητικά, που χρησιμοποιούνται κατά τις διάφορες οδοντιατρικές επεμβάσεις. Τα τοπικά αναισθητικά χωρίζονται από χημικής σκοπιάς σε δύο ομάδες: (α) τους εστέρες του p-αμινοβενζοϊκού οξέος (p-Aminobenzoesäureester) και (β) τις αμίνες (Amide). Στην πρώτη ομάδα ανήκουν η προκαΐνη, η τετρακαΐνη, η βενζοκαΐνη και στη δεύτερη η μεπιβακαΐνη, η λιδοκαΐνη, η πριλοκαΐνη. Στην πρώτη γραμμή σαν αλλεργιογόνα εξ επαφής, για τους οδοντογιατρούς, βρίσκονται τα επιφανειακά αναισθητικά (παντοκαΐνη) της τετρακαΐνης με περιεκτικότητα 60%.
Αλλεργικές αντιδράσεις άμεσου τύπου (Urtikaria στο δέρμα, ρινίτις, βρογχικό άσθμα, αλλεργικό σόκ) εμφανίζονταν συχνά παλαιότερα, κατά τη χρησιμοποίηση των τοπικών αναισθητικών της ομάδας του p-αμινοβενζοϊκού οξέος, ενώ αυξάνεται με τον καιρό και η εμφάνιση αλλεργικών αντιδράσεων κατά τη χρησιμοποίηση τοπικών αναισθητικών της ομάδας των αμινών, λόγω της συχνής χρησιμοποίησης αυτών των υλικών.

26.2.5. Οδοντιατρικά κράματα

Στην οδοντιατρική, προκειμένου να πετύχουμε καλές μηχανικές ιδιότητες, χρησιμοποιούμε τα διάφορα μέταλλα υπό τη μορφή κραμάτων.
Έτσι, για την κατασκευή στεφανών και γεφυρών τα διάφορα χρυσοκράματα που χρησιμοποιούνται, εκτός από χρυσό, περιέχουν και πλατίνα, παλλάδιο, άργυρο, χαλκό, ψευδάργυρο και άλλα μέταλλα. Για την κατασκευή μερικών οδοντοστοιχιών χρησιμοποιούνται κυρίως κράματα κοβαλτίου-χρωμίου-μολυβδαινίου. Το περισσότερο χρησιμοποιούμενο εμφρακτικό υλικό είναι το αμάλγαμα αργύρου, το οποίο εκτός από τον άργυρο, περιέχει ακόμη κασσίτερο, χαλκό και ψευδάργυρο.
Η διάβρωση, την οποία παθαίνουν τα διάφορα κράματα, οφείλεται κατά μεγάλο μερος στην ανομοιογένεια της δομής, η οποία με τη σειρά της μπορεί να είναι αποτέλεσμα κακής επεξεργασίας του κράματος. Ακόμη και χρυσοκράματα εμφανίζουν διάβρωση, εφ' όσον έχουν υποστεί κακή επεξεργασία. Τα μεταλλικά ιόντα που απελευθερώνονται

μέσα στη στοματική κοιλότητα, κατά τη διαδικασία της διάβρωσης, δημιουργούν με τα οξέα του σάλιου μεταλλικά άλατα, τα οποία με τη σειρά τους μπορεί να οδηγήσουν, κατά την άποψη ορισμένων ερευνητών, σε ερεθισμό του βλεννογόνου.

26.3. Διάβρωση και βιοσυμβατότητα των κραμάτων μη ευγενών μετάλλων (ΜΕΜ)

Η βιοσυμβατότητα ενός οδοντιατρικού κράματος εξαρτάται από τη σύνθεσή του (βιολογική συμπεριφορά των συστατικών) και τη συμπεριφορά του στη διάβρωση. Ενώ η βιολογική συμπεριφορά των κραμάτων υψηλής περιεκτικότητας σε χρυσό ουδέποτε αμφισβητήθηκε, ούτε σε ότι αφορά τα συστατικά τους (με εξαίρεση το κάδμιο των κολλήσεων, που σήμερα δε χρησιμοποιείται πλέον), ούτε σε ότι αφορά την αντοχή τους στη διάβρωση, αμφισβητείται από ορισμένους η βιολογική συμπεριφορά των κραμάτων ΜΕΜ.

Η εμφάνιση των κραμάτων νικελίου κυρίως, πυροδότησε τη συζήτηση για ενδεχόμενες βλάβες του οργανισμού κατά τη χρησιμοποίηση αυτών των κραμάτων, πράγμα που ενισχύεται και από το γεγονός, ότι πολλά κράματα αυτής της κατηγορίας, τα οποία δυστυχώς προσφέρονται στο εμπόριο ανεξέλεγκτα,θεωρούνται εντελώς ακατάλληλα.

Τα διάφορα ποσά Ni, Co, Cr και Be, τα οποία ελευθερώνονται καθημερινά στο σάλιο ασθενών, που φέρουν προσθέσεις από κράματα ΜΕΜ, είναι χαμηλότερα απ' ότι η αντίστοιχη καθημερινή πρόσληψη των παραπάνω στοιχείων με τις τροφές και τον αναπνεόμενο αέρα.

Αυτό που δεν μπορούμε να αποκλείσουμε, κατά τη χρησιμοποίηση των κραμάτων ΜΕΜ, είναι οι αλλεργικές αντιδράσεις, απέναντι κυρίως στο νικέλιο, παρά το γεγονός ότι αυτές είναι ιδιαίτερα σπάνιες. Σύμφωνα με τον Herrmann, ο αριθμός των αλλεργικών αντιδράσεων, που αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία, ως πρός το νικέλιο, είναι μικρότερος από τον αριθμό των αλλεργιών που οφείλονται στο χρυσό των χρυσοκραμάτων. Το δέρμα και ο βλεννογόνος του στόματος παρουσιάζουν τόσο διαφορετικό τρόπο αντίδρασης, ώστε ακόμα και άτομα στα οποία υπήρξε θετικός ο επιδερμικός έλεγχος στο νικέλιο, να μην παρουσιάζουν οποιαδήποτε αντίδραση μετά την τοποθέτηση στο στόμα εργασιών από κράματα νικελίου.

Μέχρι σήμερα δεν έχει γίνει γνωστή περίπτωση, σύμφωνα με την οποία η τοποθέτηση ενός κράματος νικελίου στο στόμα, να έχει προκαλέσει ευαισθητοποίηση απέναντι στο νικέλιο. Μετά από in vitro πειράματα διάβρωσης καταλήγουμε στη διαπίστωση, ότι υπάρχουν κράματα ΜΕΜ ανθεκτικά στη διάβρωση και κράματα μη ανθεκτικά.

Εμφάνιση διάβρωσης των κραμάτων ΜΕΜ στα σημεία συγκόλλησης, η οποία είναι δυνατό να οδηγήσει σε μεταλλική γεύση, συχνά οφείλεται σε γενικότερες ασθένειες, όπως π.χ. σε υπερχλωριδρία του στομάχου.

Οι διαγνώσεις, οι οποίες ενοχοποιούν αλλεργικές αντιδράσεις που οφείλονται σε οδοντιατρικά υλικά γενικά και οδοντιατρικά κράματα ΜΕΜ ειδικά και οι οποίες γίνονται όλο και συχνότερες, σπάνια επιβεβαιώνονται. Σύμφωνα με τον Herrmann, από τις 181 περιπτώσεις επιβεβαιώθηκαν μόνον οι 15.

Οπωσδήποτε, θεωρείται αντένδειξη η τοποθέτηση κράματος νικελίου σε ασθενείς αλλεργικούς στο νικέλιο. Σε περίπτωση αμφιβολίας επιβάλλεται ένας επιδερμικός έλεγχος, ενώ δε συστήνεται ο ίδιος έλεγχος για κάθε περίπτωση τοποθέτησης κράματος νικελίου.

Στην περίπτωση των κραμάτων για μερικές

οδοντοστοιχίες, τα οποία δεν περιέχουν νικέλιο (Ni < 1 κ.ο.), δεν υπάρχει αντένδειξη τοποθέτησής τους, ακόμα και αν οι ασθενείς εμφανίζουν ευαισθητοποίηση απέναντι στο θειικό νικέλιο, θειικό κοβάλτιο και στα χρωμικά άλατα, εφόσον έχει αποβεί αρνητικός ο επιδερμικός έλεγχος με το προς χρησιμοποίηση κράμα.

Τα παραπάνω, τα οποία εκτός από την κλινική πείρα, επιβεβαιώνονται και από μια εκτεταμένη έρευνα σε ασθενείς, κάνουν επιτακτική την ανάγκη για τη δημιουργία ενός τυποποιημένου και απλού τρόπου βιολογικού ελέγχου της βιοσυμβατότητας των οδοντιατρικών κραμάτων.

Οι επικρατέστεροι τρόποι που συζητιούνται είναι: πειράματα σε ζώα, καθώς και σε καλλιέργειες κυττάρων.

Η εισπνοή ατμών και σκόνης, κατά την επεξεργασία των κραμάτων ΜΕΜ, αυξάνει τις πιθανότητες καρκίνου των πνευμόνων, χωρίς να έχει αποδειχτεί σαν αποκλειστική αιτία το βηρύλλιο.

Η χρησιμοποίηση σωστού εξαερισμού και ισχυρών απορροφητήρων, θεωρείται στοιχειώδης εξοπλισμός για όλα γενικά τα εργαστήρια και όχι μόνο γι αυτά που επεξεργάζονται κράματα ΜΕΜ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

American Dental Association: Reported sensitivity to glass ionomer luting cements. J. Am. Dent. Ass. 109: 476, **1984.**

Ariely E., Gilde H., Fiehn W., Overdiek H.E., Schumacher J., Wesch H. und Wilstermann G.: Studie zur Frage der in vivo - Testung der Biocompatibilität von NEM Legierungen, Zahnärztl. Welt /Ref.93: 130, Nr.1, **1984.**

Bössman K., Franz G.: Desinfektion von Silikonabdrücken, Untersuchung ihrer Formstabilität und der Verträglichkeit gegen Gips. Dtsch. Zahnärztl. Z. 38: 742, **1983.**

Brune D., Kjaerheim A., Hensten-Pettersen A., Marion L. : Corrosion of dental alloys studied by implantation and nuclear tracer technique. Acta Odont Scand 41: 129, **1983.**

Brune D., Evje D.M. : Initial acidity of dental cements. Scand.J.Dent.Res. 92: 156, **1984.**

Council on Dental Materials : Report on base metal alloys for crown and bridge applications: benefits and risks. J. Am. Dent. Ass. 111: 479, **1985**.

de Melo H., Gjerdet N., Erichsen E. : Metal release from cobaltchromium partial dentures in the mouth. Acta Odont Scand 41: 71, **1983.**

DIN-Fachnormenausschuss Dental: Vornorm 13930: Biologische Prüfung von Dentalwerkstoffen. Beuth-Verlag, Berlin, **1986.**

Eichner K.: Klinische Beurteilung dentaler Legierungen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 40: 266, **1985.**

Elgen Ch.: Physiologische Wirkung elektrischer Ströme. Vortrag anlässlich der 29. Frühjarstagung der Zahnärztekammer Westfalen-Lippe, Bad Salzuflen, **1983.**

Galandi M.: Zür Allergenität nickelhaltiger Nichtedelmetallegierungen - Ergebnisse vergleichender Epikutan - und Epimukosatestungen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 39: 825, **1984.**

Gasser F.: Über Metallwirkungen im Munde und vom Munde aus. Quintess. Zahnärztl. Lit. 36, Ref. 6771, **1985.**

Götze W., John H.D.: In vitro provozierte Korrosionserscheinungen bei unterschiedlichen parapulpären Stiften. Dtsch. Zahnärztl. Z. 40: 283, **1985.**

Herrmann D.: Biokompatibilität dentaler Legierungen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 40: 261, **1985a.**

Herrmann D.: Allergie und Zahnheilkunde aus Zahnärzticher Sicht. Dtsch. Zahnärztl. Z. 40: 358, **1985b.**

Hohmann W.: Können Kobaltbasiswerkstoffe eine Alternative Zu Nickelbasiswerkstoffen sein? Dtsch. Zahnärztl. Z. 39: 782, **1984.**

Καφούσιας Ν.: Βιοσυμβάτοτητα των νέων οδοντιατρικών κραμάτων. Στοματολογία, 39: 101, **1982.**

Καφούσιας Ν., Μπαλτζάκη Γ. : Διάβρωση - βιοσυμβατότητα οδοντιατρικών κραμάτων για χυτές αποκαταστάσεις. Συγχρ. Οδοντ. 3: 228, **1983.**

Kalkwarf K.L.: Allergische Reaktionen der marginalen Gingiva auf Zahnersatzmaterialien. Quintess. Zahnärztl. Lit. 36, Ref. 6718, **1985.**

Kerschbaum Th.: Das Risiko des Vitalitäts verlustes nach einer Überkronung. Mitt. Dtsch. Gesellsch. Zahn. Mund Kieferheilk. 2: 12, **1983.**

Klaschka F., Galandi M.E.: Allergie und Zahnheilkunde aus dermatologischer Sicht. Dtsch. Zahnärztl. Z. 40: 364, **1985.**

Klötzer W.T.: Grenzen der Biokompatibilitätstestung in der Zellkultur. Quintess Zahnärztl. Lit. 39: 2417, **1988.**

Klötzer W.T., Ben-Ur Z., Bonn B.: Zur Toxität von Adformmaterialien. Dtsch Zahnärztl. Z 38: 1020, **1983.**

Langeland K., Zhang X., Pascon E.A.: Efficacy of cavity disinfectant and liner under posterior composites. J. Dent. Res. 66: 201, Abstr. 754, **1987.**

Marxkors/Meiners: Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde. Carl Hanser Verlag, München, **1982.**

Meiners H.: Elektrische Erscheinungen an metallischen Füllungen. Zahnärztl. Welt 93: 38, **1984.**

Mjör I., Hentsen-Pettersen, A.: The biological compatibility of alternative alloys. Int. Dent. J. 33: 35, **1983.**

Nakamura M., Kawahara H., Haeuchi Y.: In vitro cell response to cobalt-chromium-molybdenum alloy containing beryllium. J. Prosth. Dent. 51: 790, **1984.**

National Institute of Dental Research Workshop: Biocompatibility of metals in dentistry. J. Am. Dent. Ass. 109: 469, **1984.**

Odén A., Tullbergé M.: Clacks in gold crowns cemented on amalgam restorations. Acta Odont. Scand. 53: 15, **1985.**

Oehmichen A., Klötzer W.: Klinische Nachuntersuchung von Korrosions Erscheinungen einer NEM - Legierung. Dtsch. Zahnärztl. Z. **39: 828, 1984.**

Reppel P.: Häufigkeit von Oberflächenveränderungen und Geschmacksempfindungen bei verschiedenen Dentallegierungen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 40: 833, **1985.**

Schmalz G., Klötzer W.T.: DIN – Vornorm 13930: Biologishe Prüfung von Dentalwerkstoffen. Teil I. Konzept der deutshen Normprüfung auf Toxität und Gewebeirritation bei unspezifischer Applikation. Dtsch. Zahnärztl. Z. 4: 1242, **1986.**

Weber H.: The clinical acceptance of dental nickel- chrome alloys. Int. Dent. J. 33: 49, **1983.**

Weber H.: Edelmetallfreie (NEM) kronen - Brücken und Geschiebeprothetik. Quintessenz Verlag. Berlin, Chicago, London, **1985a.**

Weber H.: Zum Korrosionsverhalten dentaler Legierungen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 40: 254, **1985b.**

Weber H., Sauer K.H., Paulsen W.: In vivo - Korrosionsuntersuchungen an edelmetallfreien Legierungen. Dtsch. Zahnärztl. Z. 40: 838, **1985.**

Wirz J.: Prüfung der Korrosionstendenz dentaler Legierungen in vitro. Dental Labor. 32: 1351, **1984a.**

Wirz J.: Sriftmaterialien für Wurzelstiftprovisiorien bei Kronen und Brückenarbeiten. Quintess. Zahnärztl. Lit. 35, Ref. 6680, **1984b.**

Wirz J.: Sind die neuen Legierungen biokompatibel? Hochgoldhaltig ist weiter Trumpf. Dental Labor XXXIV, 7: 1113, **1986.**

Wirz J., Schmidli F.: Kritiklose Anwendung von Metallen und Legierungen in der Mundhöhle. Schweiz. Monatschr. Zahnmed. 97: 5, **1987.**

27. Υγιεινή εργαστηρίου

Κατά την άσκηση του οδοντοτεχνικού επαγγέλματος, υπάρχουν διάφοροι κίνδυνοι, τόσο από τα υλικά που χρησιμοποιούνται, όσο και από τα μικρόβια που μεταφέρονται στο εργαστήριο μέσω των οδοντιατρικών αποτυπωμάτων και γενικά των οδοντιατρικών εργασιών.

27.1. Αναπνεόμενη σκόνη

Ο κυριότερος κίνδυνος από τα υλικά που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο, είναι μέσω της αναπνεόμενης σκόνης, η οποία δημιουργείται κατά την επεξεργασία τους. Συνεπώς, στόχος μας θα πρέπει να είναι η δημιουργία καθαρού περιβάλλοντος εργασίας τόσο στο οδοντιατρείο, όσο και στο εργαστήριο.

Το οδοντιατρείο θεωρείται, συγκριτικά με το εργαστήριο – ως προς την αιωρούμενη σκόνη – σχετικά καθαρό.

Στο εργαστήριο δημιουργείται αιωρούμενη σκόνη κατά τα εξής στάδια εργασίας:

- Κατά τον εκτροχισμό και το διαχωρισμό
- Κατά τη λείανση
- Κατά τη χύτευση με φυγόκεντρη συσκευή
- Κατά τη συγκόλληση
- Κατά την κατασκευή των γύψινων εκμαγείων
- Κατά τον εγκιβωτισμό με πυρόχωμα.

Τα υλικά που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι: αμάλγαμα κολοβωμάτων, γύψος, πορσελάνη, οδοντιατρικά κράματα και διάφορες ρητίνες.

Σαν μέτρο της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, θεωρείται η περιεκτικότητα του χώρου σε αιωρούμενα σωματίδια σκόνης, κατά τη διάρκεια μιας οκτάωρης εργάσιμης μέρας ή εάν πρόκειται για ολιγόχρονη επιβάρυνση το χρονικό όριο των 15 λεπτών.

Τα αιωρούμενα στοιχεία, σύμφωνα με μια έρευνα του Σκανδιναυϊκού Ινστιτούτου Οδοντιατρικών Υλικών, κατά τον εκτροχισμό ή το διαχωρισμό των διαφόρων υλικών με τροχόλιθους και δίσκους κοπής φαίνονται στον πίνακα 27.1.

Πίνακας 27.1. Σύνθεση δίσκων κοπής και τροχόλιθων.

Υλικό	Κύρια συστατικά* 1% - 100%	Συστατικά με ελάχιστη συμμετοχή 0,01% - 1%
Δίσκοι	Al, Ca, Fe, Mg, Si	B, Co, Cr, Cu,Mn, Na, Ni, Ti, V, W, Zn, Zr
Τροχόλιθοι	Al, Cr, Mg, Si, Zn	B, Co, Cr, Cu,Mn, Na, Ni, Ti, V, W, Zn, Zr

* με εξαίρεση οξυγόνου και άνθρακα

Η σύσταση της αιωρούμενης σκόνης, που δημιουργείται τόσο από τα ίδια τα εργαλεία κοπής, λείανσης και στίλβωσης, όσο και από την επεξεργασία των διαφόρων οδοντιατρικών κραμάτων και των γύψινων εκμαγείων, φαίνεται στον πίνακα 27.2.

Η συγκέντρωση αιωρούμενης σκόνης στο οδοντοτεχνικό εργαστήριο εξαρτάται, εκτός από το είδος του υλικού και τα εργαλεία της επεξεργασίας του και από την ύπαρξη ή μη εγκατάστασης απορροφητήρων και εξαερισμού. Σε εργαστήρια με ελλειπή αναρρόφηση στις θέσεις εργασίας, παρατηρείται σημαντική υπέρβαση του επιτρεπόμενου ορίου αιωρούμενης σκόνης. Σ' αυτές τις περιπτώσεις, η συγκέντρωση του υδράργυρου και του άργυρου κατά τη διαμόρφωση κολοβωμάτων από αμάλγαμα, του κοβάλτιου κατά την επεξεργασία κραμάτων μη ευγενών μετάλλων και της γύψου, ξεπερνάει το δεκαπλάσιο του επιτρεπτού ορίου. Υπήρξαν μάλιστα περιπτώσεις, που η συγκέντρωση του άργυρου ξεπέρασε κατά 1750 φορές το επιτρεπτό όριο.

Στην περίπτωση του χαλκού, του νικέλιου, του ψευδάργυρου και της πορσελάνης η υπέρβαση του επιτρεπτού ορίου, σε χώρους με ελλειπή απορρόφηση, βρίσκεται σε όρια κάτω από το δεκαπλάσιο του επιτρεπτού.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο οδοντοτεχνίτης κατά την άσκηση του επαγγέλματός του, κινδυνεύει από την αναπνεόμενη σκόνη των υλικών που επεξεργάζεται. Γι' αυτό και οι οδοντοτεχνίτες αποτελούν ομάδα κινδύνου, ως προς την αναπνεόμενη σκόνη του χώρου που εργάζονται. Σε μια παλαιότερη έρευνα του πανεπιστημίου της Φρανκφούρτης, από τους 70 οδοντοτεχνίτες που ελέγχθηκαν, οι 53 (76%) παρουσίαζαν πνευμονολογικά ευρήματα, οι 45 (64%) εμφάνιζαν μειωμένη πνευμονική λειτουργία και 35, δηλαδή οι μισοί, έκαναν παράπονα για αναπνευστικά προβλήματα.

Προκειμένου να περιοριστεί ή να εξαλειφθεί ο κίνδυνος που διατρέχουν οι οδοντοτεχνίτες από την εισπνεόμενη σκόνη, είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση στους χώρους εργασίας ισχυρών απορροφητήρων. Ικανοποιητικοί θεωρούνται οι απορρο-

Πίνακας 27.2. Συστατικά αιωρούμενης σκόνης από τα εργαλεία και από τα υλικά.

Υλικό	Επεξεργασία	Είδος σκόνης %	
Κράμα Χρωμίου - Κοβαλτίου[1,2]	Διαχωρισμός με δίσκους	Κράμα	42
		Συστατικά δίσκου	58
Κράμα Χρωμίου - Κοβαλτίου[1,2]	Λείανση με τροχόλιθους	Κράμα	18
		Συστατικά τροχόλιθου	82
Κράμα Χρωμίου - Κοβαλτίου[1,2]	Στίβλωση με αλοιφή	Κράμα	20
		Υλικό στίλβωσης	80
Κράμα χρυσού[3]	Λείανση με τροχόλιθους	Κράμα	32
		Συστατικά τροχόλιθου	68
Γύψος (σκληρή)	Εκτροχισμός με τροχόλιθους	Γύψος	94
		Συστατικά τροχόλιθου	6

1. Vitallium, Howmedica International, Köln, Γερμανία
2. Wironium, Bego, Bremer Goldschlägerei, Bremen, Γερμανία
3. Gamma Type III, K.A. Rassmussen, Hamar, Νορβηγία

φητήρες, που στη θέση εργασίας διαθέτουν σωλήνες με διάμμετρο 35 mm και μηχανισμό αναρρόφησης με δυνατότητα 30 l/sec. Στην περίπτωση αυτή οι τιμές της αιωρούμενης σκόνης, με εξαίρεση την επεξεργασία των κολοβωμάτων από αμάλγαμα, δεν ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια.

27.2. Μεταφορά μικροβίων από τον ασθενή στο εργαστήριο και από το εργαστήριο στον ασθενή

Κατά τη μεταφορά των αποτυπωμάτων από το οδοντιατρείο στο εργαστήριο, καθώς και κατά τη μεταφορά από το οδοντοτεχνικό εργαστήριο στο ιατρείο των εκμαγείων και των προσθετικών εργασιών, γίνεται μια ακούσια μεταφορά και ανταλλαγή μικροβίων, η οποία δεν είναι πάντοτε χωρίς συνέπειες. Έχει διαπιστωθεί, ότι ο κίνδυνος να προσβληθεί ο οδοντίατρος και το βοηθητικό προσωπικό του ιατρείου από ηπατίτιδα B είναι 10 φορές μεγαλύτερος, απ' ότι ο αντίστοιχος κίνδυνος του συνηθισμένου πληθυσμού.

Η στοματική κοιλότητα ενός υγιούς ατόμου περιέχει ένα μεγάλο αριθμό μικροοργανισμών, οι οποίοι βρίσκονται σε βιολογική ισορροπία, εφ' όσον ο αριθμός τους αντιμετωπίζεται με επιτυχία από τις αμυντικές δυνάμεις του οργανισμού. Το πλήθος των μικροοργανισμών της στοματικής κοιλότητας, ανέρχεται σε ένα ποσοστό 10^9 μέχρι 10^{10} μικροοργανισμοί ανά ml σάλιου. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών των μικροοργανισμών είναι μη παθογόνοι. Συχνά, όμως, υπάρχουν και παθογόνοι μικροοργανισμοί, ακόμη και σε υγιή άτομα. Έτσι, το 50% π.χ. του υγιούς πληθυσμού εμφανίζει παθογόνους σταφυλόκοκκους, οι οποίοι ευθύνονται για αποστήματα ή άλλες τοπικές μολύνσεις.

Ανάμεσα, επίσης, στα άτομα που επισκέπτονται το οδοντιατρείο βρίσκονται σίγουρα και εν ενεργεία ασθενείς, φορείς παθογόνων μικροοργανισμών, ασθενείς που βρίσκονται στο στάδιο της επώασης ή και ασθενείς που είναι φορείς, χωρίς οι ίδιοι να νοσούν.

Ο οδοντίατρος διακόπτει τη διασπορά των μικροβίων από ασθενή σε ασθενή, με την αποστείρωση και την απολύμανση των εργαλείων και των συσκευών που έρχονται γενικά σε επαφή με τον ασθενή. Το ασθενές, όμως, σημείο στην υγιεινή του οδοντιατρείου ή του εργαστηρίου, είναι η διακίνηση των αποτυπωμάτων, των εκμαγείων και των προσθετικών εργασιών, μέσω των οποίων τα μικρόβια μεταφέρονται από το ιατρείο στο εργαστήριο και αντιθέτως.

Η πρώτη πηγή μεταφοράς μικροοργανισμών, από το ιατρείο στο εργαστήριο, είναι το αποτύπωμα, το οποίο συνήθως ξεπλένεται και στέλνεται στο εργαστήριο. Το ξέπλυμα με νερό μειώνει τον αριθμό των μικροοργανισμών, δεν απολυμαίνει όμως σε καμιά περίπτωση το αποτύπωμα. Το στέγνωμα, επίσης, του αποτυπώματος σκοτώνει ορισμένους ασταθείς οργανισμούς, όπως π.χ. τους πνευμονιόκοκκους ή τους ιούς του AIDS* δεν καταστρέφει όμως άλλους, όπως το βακτηρίδιο της διφθερίτιδας (βρέθηκε σε αποτυπώματα αλγινικού και μετά 6 εβδομάδες), το μικρόβιο της πολυο-

---

* Ο ιός του AIDS (HTVL III/LAV.Virus), είναι πολύ ευαίσθητος και μεταδίδεται μόνο με σωματικά υγρά (αίμα, σπέρμα, σάλιο, δάκρυα). Ο ιός δεν μπορεί να επιζήσει σε μια αποξηραμένη σταγόνα αίματος, μπορεί όμως να μεταδοθεί εάν το αίμα κάποιου μολυσμένου ασθενούς έρθει σε επαφή, μετά από τραυματισμό, με το αίμα του ιατρικού προσωπικού.,

μυελίτιδας, τους σταφυλόκοκκους, τους ιούς της ηπατίτιδας Β και το βακτηρίδιο της φυματίωσης.

Σε πειράματα που έγιναν σε εθελοντές, οι οποίοι ξέπλυναν το στόμα τους με υγρό που περιείχε μικροοργανισμούς, οι μικροργανισμοί κατέληξαν στο εργαστήριο μέσω της αποτύπωσης.

Το αποτύπωμα είναι, κατά συνέπεια, το μέσο μεταφοράς μικροβίων από το ιατρείο προς το εργαστήριο. Το ίδιο ισχύει και για μια σειρά συσκευών ή υλικών που χρησιμοποιούνται στο ιατρείο και που αποστέλλονται στη συνέχεια στο εργαστήριο όπως : κεριά, αρθρωτήρες και κυρίως προσθετικές εργασίες μετά τη δοκιμή στο στόμα ή και προσθετικές εργασίες που αφαιρούνται από το στόμα.

Το μέσον, μέσα στο οποίο μεταφέρονται οι εργασίες από το ιατρείο προς το εργαστήριο ή και αντίστροφα – συνήθως χάρτινα κιβωτίδια – εφ' όσον δεν είναι μιας χρήσης και δεν αποστειρώνεται, αποτελεί μέσο μεταφοράς μικροβίων. Οι συσκευές υπερήχων αποτελούν συνήθως χώρο επώασης μικροοργανισμών, επειδή συνήθως χρησιμοποιείται σ' αυτές απλό καθαριστικό υγρό, χωρίς απολυμαντική δράση. Έτσι, εάν τοποθετηθεί για καθαρισμό μια παλιά οδοντοστοιχία και στη συνέχεια μια καινούργια, προκειμένου να καθαριστεί από τα υπολείμματα της πάστας στίλβωσης, τα μικρόβια της παλιάς οδοντοστοιχίας θα μεταφερθούν, μέσω της καινούργιας, στο προσωπικό του εργαστηρίου και του ιατρείου, για τα καταλήξουν στο στόμα του ασθενούς.

Μια άλλη πηγή μικροοργανισμών, αποτελεί η συσκευή στίλβωσης των διαφόρων προσθετικών εργασιών. Το υγρό περιβάλλον της ελαφρόπετρας ευνοεί τον πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών και έτσι ο πολτός ή οι βούρτσες που χρησιμοποιούνται μεταφέρουν μικρόβια από τη μια εργασία στην άλλη.

Σε σχετικές έρευνες εργαστηρίων, βρέθηκαν σε κάθε 1 γραμμάριο ελαφρόπετρας μέχρι και 10^8 μικροοργανισμοί. Ο έλεγχος έδειξε, ότι υπερίσχυαν εξωστοματικοί μικροοργανισμοί, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι αυτοί προέρχονται από το πάτωμα, το νερό και τα χέρια του προσωπικού.

Προκειμένου να περιοριστεί στο ελάχιστο ο κίνδυνος μεταφοράς μικροβίων από το ιατρείο στο εργαστήριο και αντίστροφα πρέπει :

- **Να ξεπλένονται καλά τα αποτυπώματα και στη συνέχεια να απολυμαίνονται με το κατάλληλο αντισηπτικό.**
- **Να μην επαναχρησιμοποιείται η ελαφρόπετρα λείανσης.**
- **Να ξεπλένονται και να απολυμαίνονται οι βούρτσες λείανσης και στίλβωσης.**
- **Να μην καθαρίζονται στα ίδια υγρά της συσκευής υπερήχων παλαιές και καινούργιες προσθετικές εργασίες.**
- **Η μεταφορά των προσθετικών εργασιών να γίνεται σε συσκευές μιας χρήσης.**

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Bössmann K., Franz G.: Desinfektion von Silikonabdrücken, Untersuchung ihrer Formstabilität und der Verträglichkeit gegen Gips.Dtsch. Zahnärztl. Z. 38: 742-748, **1983.**

Bössmann K.: Hygiene im Labor, Quintess Zahntechn. 6: 689-692, **1984.**

Borneff M., Schlachter Ch., Siebert G.: Untersuchungen zur Desinfektion von Ab-

formmaterialien in der zahnärztlichen Praxis. Dtsch. Zahnärztl. Z. 35: 902-906, **1980.**

Davis D.R., Knapp J.F.: The significance of AIDS to dentists and dental practice. J. Prosth. Dent. 52: 736-738, **1984.**

Διαμάντη-Κηπιώτη Α., Παπαγεωργίου-Νάκου Α.: Μικροβιολογία στόματος, Εκδόσεις Αφοί Αργυριάδη, Αθήνα **1993.**

Dental Abstracts: New Capsules Infection control in the dental office and laboratory. Dent. Abstracts 30: 220-223, **1985.**

Engelhardt J.P.: Bedeutung, Möglichkeit und Praktikabilität von Hygienemassnahmen im zahntechnischen Laboratorium. Dtsch. Zahnärztlich. Z. 35: 886-893, **1980.**

Grüen L.: Hygiene in der zahnärztlichen Praxis unter besonderer Berücksichtigung des mit Viren und Bakterien kontaminierten Zahnersatzes. Dtsch Zahnärztl. Z. 35: 881-885, **1980.**

Lehmer P.: Dimensionsstabilität von zahnärztlichen Alginatabformungen bei Desinfektion und Härte der Gipsausgüsse. Zahnmed. Diss, Berlin **1986.**

Leung R.L., Schonfeld S.E.: Gypsum casts as a potential source of microbial cross-contamination. J.Prosth. Dent. 49: 210-211, **1983.**

Niedermeier W., Frösner G., Heins U., Wolf D.: Epidemiologische Untersuchungen über die Durchseuchung von Zahnärzten und deren Hilfspersonal mit Hepatitis B in Bayern. Dtsch. Zahnärztl. Z. 35: 268-271, **1980.**

Peroz Ingrid.: Hygienemassnahmen für das zahntechnische Labor. Dental Labor 12: 1577, **1988.**

Williams H.N., Falkler W.A., Hasler J.F., Libonati J.P.: The recovery and significance of nonoral opportunistic pathogenic bacteria in dental laboratory pumice. J.Prosth. Dent. 54: 725-730, **1985.**

Williams H.N., Falkler W.A., Hasler J.F., Romberg E.: Persistence of contaminent bacteria in dental laboratory pumice. Quintessence Dental Techn. 10: 385-388, **1986.**

Williams H.N., Falkler W.A., Smith A.G., Hasler J.F.: The isolation of fungi from laboratory dental pumice. J.Prosth.Dent. 56: 737-740, **1986.**

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Σέ κάθε τετραγωνίδιο ἀναγράφονται κατά σειρά ἀπ' τά πάνω πρός τά κάτω.
Στήν ἀριστερή στήλη: Ὁ ἀτομικός ἀριθμός, τό σημεῖο ζέσεως, τό σημεῖο τήξεως καί ἡ πυκνότητα.
Στή μέση κάτω: Ἡ ἠλεκτρονική δομή.
Στή δεξιά στήλη: Τό ἀτομικό βάρος, καί οἱ ἀριθμοί ὀξειδώσεως τοῦ στοιχείου.

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1 H 1.00797 1 −252.7 −259.2 0.071 $1s^1$ Ὑδρογόνο																	2 He 4.0026 −268.9 −269.7 0.126 $1s^2$ Ἥλιο
3 Li 6.939 1 1330 180.5 0.53 $1s^2 2s^1$ Λίθιο	4 Be 9.0122 2 2770 1277 1.85 $1s^2 2s^2$ Βηρύλλιο											5 B 10.811 3 — (2030) 2.34 $1s^2 2s^2 2p^1$ Βόριο	6 C 12.01115 ±4,2 4830 3727 2.26 $1s^2 2s^2 2p^2$ Ἄνθρακας	7 N 14.0067 ±3,5,4,2 −195.8 −210 0.81 $1s^2 2s^2 2p^3$ Ἄζωτο	8 O 15.9994 −2 −183 −218.8 1.14 $1s^2 2s^2 2p^4$ Ὀξυγόνο	9 F 18.9984 −1 −188.2 −219.6 1.505 $1s^2 2s^2 2p^5$ Φθόριο	10 Ne 20.183 −246 −248.6 1.20 $1s^2 2s^2 2p^6$ Νέο
11 Na 22.9898 1 892 97.8 0.97 $[Ne]3s^1$ Νάτριο	12 Mg 24.312 2 1107 650 1.74 $[Ne]3s^2$ Μαγνήσιο											13 Al 26.9815 3 2450 660 2.70 $[Ne]3s^2 3p^1$ Ἀργίλιο	14 Si 28.086 4 2680 1410 2.33 $[Ne]3s^2 3p^2$ Πυρίτιο	15 P 30.9738 ±3,5,4 280w 44.2w 1.82w $[Ne]3s^2 3p^3$ Φωσφόρος	16 S 32.064 ±2,4,6 444.6 119.0 2.07 $[Ne]3s^2 3p^4$ Θεῖο	17 Cl 35.453 ±1,3,5,7 −34.7 −101.0 1.56 $[Ne]3s^2 3p^5$ Χλώριο	18 Ar 39.948 −185.8 −189.4 1.40 $[Ne]3s^2 3p^6$ Ἀργό
19 K 39.102 1 760 63.2 0.86 $[Ar]4s^1$ Κάλιο	20 Ca 40.08 2 1440 838 1.55 $[Ar]4s^2$ Ἀσβέστιο	21 Sc 44.956 3 2730 1539 3.0 $[Ar]3d^1 4s^2$ Σκάνδιο	22 Ti 47.90 4,3 3260 1668 4.51 $[Ar]3d^2 4s^2$ Τιτάνιο	23 V 50.942 5,4,3,2 3450 1900 6.1 $[Ar]3d^3 4s^2$ Βανάδιο	24 Cr 51.996 6,3,2 2665 1875 7.19 $[Ar]3d^5 4s^1$ Χρώμιο	25 Mn 54.938 7,6,4,2,3 2150 1245 7.43 $[Ar]3d^5 4s^2$ Μαγγάνιο	26 Fe 55.847 2,3 3000 1536 7.86 $[Ar]3d^6 4s^2$ Σίδηρος	27 Co 58.933 2,3 2900 1495 8.9 $[Ar]3d^7 4s^2$ Κοβάλτιο	28 Ni 58.71 2,3 2730 1453 8.9 $[Ar]3d^8 4s^2$ Νικέλιο	29 Cu 63.54 2,1 2595 1083 8.96 $[Ar]3d^{10} 4s^1$ Χαλκός	30 Zn 65.37 2 906 419.5 7.14 $[Ar]3d^{10} 4s^2$ Ψευδάργυρος	31 Ga 69.72 3 2237 29.8 5.91 $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$ Γάλλιο	32 Ge 72.59 4 2830 937.4 5.32 $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$ Γερμάνιο	33 As 74.922 ±3,5 613* 817 5.72 $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$ Ἀρσενικό	34 Se 78.96 −2,4,6 685 217 4.79 $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4$ Σελήνιο	35 Br 79.909 ±1,5 58 −7.2 3.12 $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$ Βρώμιο	36 Kr 83.80 −152 −157.3 2.6 $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$ Κρυπτό
37 Rb 85.47 1 688 38.9 1.53 $[Kr]5s^1$ Ρουβίδιο	38 Sr 87.62 2 1380 768 2.6 $[Kr]5s^2$ Στρόντιο	39 Y 88.905 3 2927 1509 4.47 $[Kr]4d^1 5s^2$ Ὕττριο	40 Zr 91.22 4 3580 1852 6.49 $[Kr]4d^2 5s^2$ Ζιρκόνιο	41 Nb 92.906 5,3 3300 2468 8.4 $[Kr]4d^4 5s^1$ Νιόβιο	42 Mo 95.94 6,5,4,3,2 5560 2610 10.2 $[Kr]4d^5 5s^1$ Μολυβδαίνιο	43 Tc (98) 7 — 2140 11.5 $[Kr]4d^5 5s^2$ Τεχνήτιο	44 Ru 101.07 2,3,4,6,8 4900 2500 12.2 $[Kr]4d^7 5s^1$ Ρουθήνιο	45 Rh 102.905 2,3,4 4500 1966 12.4 $[Kr]4d^8 5s^1$ Ρόδιο	46 Pd 106.4 2,4 3980 1552 12.0 $[Kr]4d^{10} 5s^0$ Παλλάδιο	47 Ag 107.870 1 2210 960.8 10.5 $[Kr]4d^{10} 5s^1$ Ἄργυρος	48 Cd 112.40 2 765 320.9 8.65 $[Kr]4d^{10} 5s^2$ Κάδμιο	49 In 114.82 3 2000 156.2 7.31 $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$ Ἴνδιο	50 Sn 118.69 4,2 2270 231.9 7.30 $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^2$ Κασσίτερος	51 Sb 121.75 ±3,5 1380 630.5 6.62 $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^3$ Ἀντιμόνιο	52 Te 127.60 −2,4,6 989.8 449.5 6.24 $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$ Τελλούριο	53 I 126.904 ±1,5,7 183 113.7 4.94 $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^5$ Ἰώδιο	54 Xe 131.30 −108.0 −111.9 3.06 $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$ Ξένο
55 Cs 132.905 1 690 28.7 1.90 $[Xe]6s^1$ Καίσιο	56 Ba 137.34 2 1640 714 3.5 $[Xe]6s^2$ Βάριο	57 La ★ 138.91 3 3470 920 6.17 $[Xe]5d^1 6s^2$ Λανθάνιο	72 Hf 178.49 4 5400 2222 13.1 $[Xe]4f^{14} 5d^2 6s^2$ Ἄφνιο	73 Ta 180.948 5 5425 2996 16.6 $[Xe]4f^{14} 5d^3 6s^2$ Ταντάλιο	74 W 183.85 6,5,4,3,2 5930 3410 19.3 $[Xe]4f^{14} 5d^4 6s^2$ Βολφράμιο	75 Re 186.2 7,6,4,2,−1 5900 3180 21.0 $[Xe]4f^{14} 5d^5 6s^2$ Ρήνιο	76 Os 190.2 2,3,4,6,8 5500 3000 22.6 $[Xe]4f^{14} 5d^6 6s^2$ Ὄσμιο	77 Ir 192.2 2,3,4,6 5300 2454 22.5 $[Xe]4f^{14} 5d^7 6s^2$ Ἰρίδιο	78 Pt 195.09 2,4 4530 1769 21.4 $[Xe]4f^{14} 5d^9 6s^1$ Λευκόχρυσος	79 Au 196.967 3,1 2970 1063 19.3 $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ Χρυσός	80 Hg 200.59 2,1 357 −38.4 13.6 $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ Ὑδράργυρος	81 Tl 204.37 3,1 1457 303 11.85 $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$ Θάλλιο	82 Pb 207.19 4,2 1725 327.4 11.4 $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ Μόλυβδος	83 Bi 208.980 3,5 1560 271.3 9.8 $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ Βισμούθιο	84 Po (210) 2,4 — 254 (9.2) $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$ Πολώνιο	85 At (210) ±1,3,5,7 — (302) — $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$ Ἄστατο	86 Rn (222) (−61.8) (−71) — $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$ Ραδόνιο
87 Fr (223) 1 — (27) — $[Rn]7s^1$ Φράγκιο	88 Ra (226) 2 — 700 5.0 $[Rn]7s^2$ Ράδιο	89 Ac ★★ (227) 3 — 1050 — $[Rn]6d^1 7s^2$ Ἀκτίνιο	104														

★	58 Ce 140.12 3,4 3468 795 6.67 $[Xe]4f^2 5d^0 6s^2$ Δημήτριο	59 Pr 140.907 3,4 3127 935 6.77 $[Xe]4f^3 5d^0 6s^2$ Πρασινοδύμιο	60 Nd 144.24 3 3027 1024 7.00 $[Xe]4f^4 5d^0 6s^2$ Νεοδύμιο	61 Pm (147) 3 — (1027) — $[Xe]4f^5 5d^0 6s^2$ Προμήθειο	62 Sm 150.35 3,2 1900 1072 7.54 $[Xe]4f^6 5d^0 6s^2$ Σαμάριο	63 Eu 151.96 3,2 1439 826 5.26 $[Xe]4f^7 5d^0 6s^2$ Εὐρώπιο	64 Gd 157.25 3 3000 1312 7.89 $[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$ Γαδολίνιο	65 Tb 158.924 3,4 2800 1356 8.27 $[Xe]4f^9 5d^0 6s^2$ Τέρβιο	66 Dy 162.50 3 2600 1407 8.54 $[Xe]4f^{10} 5d^0 6s^2$ Δυσπρόσιο	67 Ho 164.930 3 2600 1461 8.80 $[Xe]4f^{11} 5d^0 6s^2$ Ὅλμιο	68 Er 167.26 3 2900 1497 9.05 $[Xe]4f^{12} 5d^0 6s^2$ Ἔρβιο	69 Tm 168.934 3,2 1727 1545 9.33 $[Xe]4f^{13} 5d^0 6s^2$ Θούλιο	70 Yb 173.04 3,2 1427 824 6.98 $[Xe]4f^{14} 5d^0 6s^2$ Ὑττέρβιο	71 Lu 174.97 3 3327 1652 9.84 $[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$ Λουτήτιο
★★	90 Th 232.038 4 3850 1750 11.7 $[Rn]5f^0 6d^2 7s^2$ Θόριο	91 Pa (231) 5,4 — (1230) 15.4 $[Rn]5f^2 6d^1 7s^2$ Πρωτακτίνιο	92 U 238.03 6,5,4,3 3818 1132 19.07 $[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$ Οὐράνιο	93 Np (237) 6,5,4,3 — 637 19.5 $[Rn]5f^4 6d^1 7s^2$ Ποσειδώνιο	94 Pu (242) 6,5,4,3 3235 640 — $[Rn]5f^6 6d^0 7s^2$ Πλουτώνιο	95 Am (243) 6,5,4,3 — — 11.7 $[Rn]5f^7 6d^0 7s^2$ Ἀμερίκιο	96 Cm (247) 3 — — — $[Rn]5f^7 6d^1 7s^2$ Κιούριο	97 Bk (247) 4,3 — — — $[Rn]5f^8 6d^1 7s^2$ Μπερκέλιο	98 Cf (249) 3 — — — $[Rn]5f^{10} 6d^0 7s^2$ Καλιφόρνιο	99 Es (254) — — — — $[Rn]5f^{11} 6d^0 7s^2$ Αἰνσταΐνιο	100 Fm (253) — — — — $[Rn]5f^{12} 6d^0 7s^2$ Φέρμιο	101 Md (256) — — — — $[Rn]5f^{13} 6d^0 7s^2$ Μεντελεγέβιο	102 No (254) — — — — $[Rn]5f^{14} 6d^0 7s^2$ Νομπέλιο	103 Lr (257) — — — — $[Rn]5f^{14} 6d^1 7s^2$ Λωρένσιο

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

I. ΠΡΟΘΕΜΑΤΑ ΔΕΚΑΔΙΚΩΝ ΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

Πολλαπλάσια			Υποπολλαπλάσια		
πρόθεμα	**σύμβολο**	**συντελεστής**	**πρόθεμα**	**σύμβολο**	**συντελεστής**
(deca-	da	10^1)*	(deci-	d	10^{-1})*
(hecto-	h	10^2)*	(centi-	c	10^{-2})*
kilo-	k	10^3	milli-	m	10^{-3}
mega-	M	10^6	micro-	μ	10^{-6}
giga-	G	10^9	nano-	n	10^{-9}
tera-	T	10^{12}	pico-	p	10^{-12}
peta-	P	10^{15}	femto-	f	10^{-15}
exa-	E	10^{18}	atto-	a	10^{-18}

** Δεν συστήνεται η χρησιμοποίηση των μέσα σε παρένθεση προθεμάτων.*

II. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΟΝΑΔΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

1. Διεθνές σύστημα (S.I., Système International)

Θεμελιώδεις μονάδες:

Μέγεθος	Μονάδα	Σύμβολο μονάδας
Μήκος (l, d, r, h)*	Μέτρο	m
Μάζα (m)	Χιλιόγραμμο	kg**
Χρόνος (t)	Δευτερόλεπτο	s
Ηλεκτρικό ρεύμα (i)	Ampère	A
Θερμοκρασία (T)	Kelvin	k***
Φωτεινή ένταση (I)	Candela	cd
Ποσό ουσίας	Mole	mol

** Σε παρενθέσεις, μετά από τα φυσικά μεγέθη, αναφέρονται τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα σύμβολα για τα μεγέθη αυτά.*

*** Τελευταία έχει καθιερωθεί το σύμβολο «g» για το συμβολισμό του γραμμαρίου (1/1000 του χιλιογράμμου), αντί του συμβολισμού «gr». Το ίδιο ισχύει και για το χιλιόγραμμο, για το οποίο χρησιμοποιείται το «kg» αντί του «kgr».*

**** Ο όρος «Kelvin», (σύμβολο «K») έχει αντικαταστήσει τον όρο «Βαθμός Kelvin», (σύμβολο «^{0}K»).*

Συμπληρωματικές κι ενσωματωμένες μονάδες:

Μέγεθος	Μονάδα	Σύμβολο	
Επιπεδη γωνία (α,θ,φ)	Ακτίνιο	rad	
» »	Μοίρα	°	1° = π/180 rad
» »	Πρώτο λεπτό	'	1' = 1/60° = π/10.800 rad
» »	Δεύτερο λεπτό	''	1'' = 1/60' = 1/3.600° = π/648.000 rad
Χρόνος	Λεπτό	min	1 min = 60s
»	Ώρα	h	1h = 60min = 3.600 s
»	Ημέρα	d	1d = 24h = 1440min = 86.400s
Όγκος	Λίτρο	l	$1l = 10^{-3}m^3$
Μάζα	Τόννος	t	$1t = 10^3 kg$

Παράγωγες μονάδες:

Μέγεθος	Ορισμός μονάδας	Ειδικό όνομα	Ειδικό σύμβολο
Ταχύτητα στερεού (u)	$m.s^{-1}$	—	—
» υγρού (u)	$m.s^{-1}$ ή $l.s^{-1}$	—	—
Επιτάχυνση (γ)	$m.s^{-2}$	—	—
Δύναμη (F)	$kg.m.s^{-2}$	Newton	N
Πίεση (p)	$kg.m^{-1}.s^{-2}$	Pascal	Pa
Ενέργεια / Έργο (E,W,Q)	$kg.m^2.s^{-2}$	Joule	J
Ισχύς (P)	$kg.m^2.s^{-3}$	Watt	W
Συχνότητα (v)	s^{-1}	Hertz	Hz
Ηλεκτρικό Φορτίο (q)	s.A	Coulomb	C
Ηλεκτρικό Δυναμικό (U)	$kg.m^2.s^{-3}.A^{-1} = J.C^{-1} = W.A^{-1}$	Volt	V
Ηλεκτρική Αντίσταση (R)	$kg.m^2.s^{-3}.A^{-2} = V.A^{-1}$	Ohm	Ω
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (G)	$kg^{-1}.m^{-2}.s^3.A^2 = \Omega^{-1}$	Siemens	S

2. Σύστημα C.G.S. (Μεγέθη μηχανικής)

Μέγεθος	Μονάδα	Σύμβολο	Σχέση με μονάδες S.I
Μήκος	Εκατοστόμετρο	cm	$1cm = 10^{-2}m$
Μάζα	Γραμμάριο	g	$1g = 10^{-3}kg$
Χρόνος	Δευτερόλεπτο	s	—
Δύναμη	Δύνη	dyn	$1dyn = 10^{-5}N$
Έργο	Έργιο	erg	$1erg = 10^{-7}$ J
Ισχύς	—	$erg.s^{-1}$	$1\ erg.s^{-1} = 10^{-7}W$

3. Τεχνικό σύστημα (Θεμελιώδεις μονάδες)

Μέγεθος	Μονάδα	Σύμβολο	Σχέση με μονάδες S.I.
Μήκος	Μέτρο	m	—
Δύναμη	Κιλοπόντ	kp	1kp = 10^3p = 9,81N
Χρόνος	Δευτερόλεπτο	s	—

4. Σύστημα F.P.S. (Foot - Pound - Second) / Αγγλοσαξωνικό (Μ.Β. - Η.Π.Α)

Μέγεθος	Μονάδα	Σύμβολο	Σχέση με άλλες μονάδες ή και μονάδες S.I.
Μήκος	Ίντσα (inch)	in	1in = 25,5mm
	Πόδι (foot)	ft	1ft = 12in = 0,3048m
	Γυάρδα (yard)	yd	1yd = 3ft = 0,9144m
	Μίλι (mile)	mi	1mi = 1760yd = 1.609m
Μάζα (Avoirdupois)	Κόκκος (grain)	gr	1gr = 0,0648g, 1g = 15,432gr
	Ουγγιά (ounce)	oz	1oz = 437,5gr = 28,35g
	Λίμπρα (pound)	lb ή lbm	1lb = 16oz = 453,6g, 1kg = 2.204lb
	Stone	—	1stone = 14lb
	Εκατόβαρο (hundredweight)	cwt	1cwt = 8 stones
	Τόννος (ton)	—	1 ton = 20cwt = 1.016kg
Μάζα (Troy)*	Κόκκος (grain)	gr	1 gr = 0,0648 g
	Pennyweight	dwt	1dwt = 24gr
	Ουγγιά (ounce)	oz	1oz = 20dwt
	Λίμπρα (pound)	lb	1lb = 12oz
Δύναμη	Λίμπρα (pound)	lb	1lb = 4,45N, 1N = 0,2247lb

Για να μετατραπούν kg/cm^2 σε lb/in^2 πολλαπλασιάζουμε με 14,223.
Για να μετατραπούν lb/in^2 σε kg/cm^2 πολλαπλασιάζουμε με 0,070307
Για να μετατραπούν MN/m^2 σε lb/in^2 πολλαπλασιάζουμε με 145

Για τη μέτρηση του όγκου υγρών σωμάτων, εκτός από τις παράγωγες μονάδες των μονάδων μήκους, συνηθέστερα χρησιμοποιούνται οι εξής:

Μέγεθος	Μονάδα	Σύμβολο	Σχέση με άλλη μονάδα ή και μονάδες SI
Όγκος (υγρών)	Ουγγιά (fluid ounce)	(fl.)oz	1(fl.)oz(MB) = 35,6 ml 1(fl.)oz(Η.Π.Α.) = 29,6 ml
	Πίντα (pint)	pt	1pt = 16fl.oz
	Quart	qt	1qt = 2pt
	Γαλλόνι (gallon)	gal	1gal = 4qt

* *Χρησιμοποιείται στην Αγγλία για Au, Ag και πολύτιμους λίθους.*

ΠΙΝΑΚΑΣ. ΤΙΜΕΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Ατομικός αριθμός	Στοιχείο	Πυκνότητα (20°C) (10^3 kg/m^3)	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο βρασμού (°C)	Μέτρο Young (10^{10} N/m^2)	Μέτρο διάτμησης (10^{10} N/m^2)	Λόγος του Poisson	Ατομικό βάρος
1	Υδρογόνο (H)	0,00009	− 259,2	− 252,7	—	—	—	1,008
2	Ήλιο (He)	0,00018	—	− 268,9	—	—	—	4,0026
3	Λίθιο (Li)	0,534	180,5	1330	1,15	—	—	6,941
4	Βηρύλλιο (Be)	1,848	1277	2770	29,65	14,48	0,08	9,01218
5	Βόριο (B)	2,34	2100	2550	—	—	—	10,81
6	Άνθρακας (C)							12,011
	Γραφίτης	2,25	3700	4830	0,69	—	—	
	Διαμάντι	3,52	—	—	82,74	34,48	0,25	
7	Άζωτο (N)	0,00125	− 210	− 196	—	—	—	14,0067
8	Οξυγόνο (O)	0,00143	− 219	− 183	—	—	—	15,9994
9	Φθόριο (F)	0,0017	− 219,6	− 188	—	—	—	18,9984
10	Νέο (Ne)	0,0009	− 249	− 246	—	—	—	20,179
11	Νάτριο (Na)	0,971	97,8	892	0,9	—	—	22,9898
12	Μαγνήσιο (Mg)	1,74	650	1105	1,72	—	0,30	24,305
13	Αργίλιο (Al)	2,699	660	2450	6,90	2,62	0,34	26,9815
14	Πυρίτιο (Si)	2,33	1410	2680	11,0	—	—	28,086
15	Φωσφόρος (λευκός) (P)	1,83	44,2	280	—	—	—	30,9738
16	Θείο (S)	2,07	119	445	—	—	—	32,06
17	Χλώριο (Cl)	0,0032	− 101	− 34,7	—	—	—	35,453
18	Αργό (A)	0,0018	− 189,4	− 186	—	—	—	39,948
19	Κάλιο (K)	0,86	63,7	760	0,34	—	—	39,102
20	Ασβέστιο (Ca)	1,55	838	1440	2,07	0,69	0,31	40,08
21	Σκάνδιο (Sc)	2,99	1540	2730	—	—	—	44,9559
22	Τιτάνιο (Ti)	4,507	1670	3260	11,58	04,14	0,34	47,9
23	Βανάδιο (V)	6,1	1860	3400	13,79	5,03	0,36	50,9414
24	Χρώμιο (Cr)	7,19	1875	2665	24,82	—	—	51,996
25	Μαγγάνιο (Mn)	7,43	1245	2150	15,86	—	—	54,938

ΠΙΝΑΚΑΣ. ΤΙΜΕΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Ατομικός αριθμός	Στοιχείο	Πυκνότητα (20°C) (10^3 kg/m^3)	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο βρασμού (°C)	Μέτρο Young (10^{10} N/m^2)	Μέτρο διάτμησης (10^{10} N/m^2)	Λόγος του Poisson	Ατομικό βάρος
26	Σίδηρος (Fe)	7,87	1536	3000	19,65	7,93	0,28	55,847
27	Κοβάλτιο (Co)	8,85	1495	2900	20,68	—	0,31	58,9332
28	Νικέλιο (Ni)	8,90	1453	2730	21,37	7,93	0,31	58,71
29	Χαλκός (Cu)	8,96	1083	2600	12,41	4,62	0,35	63,546
30	Ψευδάργυρος (Zn)	7,13	419,5	906	9,65	3,45	0,35	65,37
31	Γάλλιο (Ga)	5,91	29,8	2240	0,97	—	—	69,72
32	Γερμάνιο (Ge)	5,32	937	2830	7,58	—	—	72,59
33	Αρσενικό (As)	5,72	—	613	—	—	—	74,9216
34	Σελήνιο (Se)	4,79	217	685	—	—	—	78,96
35	Βρώμιο (Br)	3,12	−7,2	58	—	—	—	79,904
36	Κρυπτό (Kr)	0,0037	−157	−152	—	—	—	83,8
37	Ρουβίδιο (Rb)	1,53	38,9	688	0,023	—	—	85,4678
38	Στρόντιο (Sr)	2,60	768	1380	1,72	0,69	0,28	87,62
39	Ύτριο (Y)	4,47	1510	3030	—	—	—	88,9059
40	Ζιρκόνιο (Zr)	6,49	1852	3580	9,65	3,45	0,34	91,22
41	Νιόβιο (Nb) Κουλόμβιο (Cb)	8,57	2470	4900	10,34	3,72	0,38	92,9064
42	Μολυβδαίνιο (Mo)	10,22	2610	5550	34,48	—	—	95,94
43	Τεχνήτιο (Tc)	—	2100	3900	40,68	—	—	98,9062
44	Ρουθήνιο (Ru)	12,2	2500	4900	41,37	18,61	0,25	101,07
45	Ρόδιο (Pη)	12,44	1965	4500	28,96	—	—	102,9055
46	Παλλάδιο (Pd)	12,02	1552	4000	11,72	4,83	0,39	106,4
47	Άργυρος (Ag)	10,49	960,8	1761	7,58	2,76	0,38	107,868
48	Κάδμιο (Cd)	8,65	320,9	765	5,52	2,76	0,29	112,4
49	Ίνδιο (In)	7,31	156,2	2000	1,10	—	—	114,82
50	Κασσίτερος (Sn)	7,298	231,9	2270	4,69	1,72	0,36	118,69
51	Αντιμόνιο (Sb)	6,62	630,5	1380	7,58	—	—	121,75

ΠΙΝΑΚΑΣ. ΤΙΜΕΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Ατομικός αριθμός	Στοιχείο	Πυκνότητα (20°C) (10^3 kg/m^3)	Σημείο τήξης (°C)	Σημείο βρασμού (°C)	Μέτρο Young (10^{10} N/m^2)	Μέτρο διάτμησης (10^{10} N/m^2)	Λόγος του Poisson	Ατομικό βάρος
52	Τελλούριο (Te)	6,24	449,5	990	4,14	—	—	127,6
53	Ιώδιο (I)	4,94	113,7	183	—	—	—	126,9045
54	Ξένο (Xe)	0,0059	—112	—108	—	—	—	131,3
55	Καίσιο (Cs)	1,903	28,7	690	—	0,17	—	132,9055
56	Βάριο (Ba)	3,50	714	1640	1,24	—	—	137,34
57	Λανθάνιο (La)	6,19	930	3470	6,90	—	—	138,905
58-71	Σπάνιες Γαίες							
72	Χάφνες (Hf)	13,09	2250	5400	13,79	3,45	0,37	
73	Ταντάλιο (Ta)	16,6	2980	5400	18,62	18,62	—	180,9479
74	Βολφράμιο (W)	19,3	3410	5900	34,48	15,17	0,17	183,85
75	Ρήνιο (Re)	21,04	3170	5900	48,27	20,69	0,26	186,2
76	Όσμιο (Os)	22,57	3000	5500	55,16	23,44	0,25	190,2
77	Ιρίδιο (Ir)	22,5	2455	5300	51,71	22,06	0,26	192,22
78	Λευκόχρυσος (Pt)	21,45	1769	4530	14,48	5,52	0,39	195,09
79	Χρυσός (Au)	19,32	1063	2970	8,27	2,76	0,42	196,96
80	Υδράργυρος (Hg)	13,55	—38,6	357	—	—	—	200,59
81	Θάλλιο (Tl)	11,85	303	1457	0,69	0,28	0,45	204,37
82	Μόλυβδος (Pb)	11,36	327,4	1725	1,79	0,55	0,45	207,2
83	Βισμούθιο (Bi)	9,80	271,3	1560	3,17	—	—	208,98
84	Πολώνιο (Po)	—	250	—	—	—	—	(210)
85	Άστατο (At)	—	(300)	—	—	—	—	(210)
86	Ραδόνιο (Rn)	0,01	(—70)	—61,8	—	—	—	(222)
87	Φράγκιο (Fr)	—	(27)	—	—	—	—	(223)
88	Ράδιο (Ra)	5,0	700	—	—	—	—	(226)
89	Ακτίνιο (Ac)	—	(1000)	—	—	—	—	(227)
90	Θάριο (Th)	11,66	1750	(3850)	7,58	2,76	0,30	232,038
91	Πρωτακτίνιο (Pa)	15,40	(1200)	—	—	—	—	(231)
92	Ουράνιο (U)	19,07	1132	3820	17,24	7,58	0,24	238,029

Άλλες χρησιμοποιούμενες παράγωγες ή πρόσκαιρα αποδεκτές μονάδες μέτρησης

Μέγεθος	Μονάδα	Σύμβολο	Σχέση με άλλες μονάδες
Μήκος	Angström	Å	1Å = 10^{-10}m
Επίπεδη Γωνία	Βαθμός	grad	1grad = $15{,}7 \cdot 10^{-3}$rad = 0,9° 1rad = 57,3° = 63,7 grad
Θερμοκρασία (t)	Βαθμός Κελσίου	°C*	Θερμοκρασία σε °C, t = (T-273,15) °C**
Θερμοκρασία (t_F)	Βαθμός Fahrenheit	°F*	» » °F, $t_F = (\frac{9}{5} t + 32)$°F
			» » °C, $t = \left[(t_F - 32)\frac{5}{9}\right]$°C
Πυκνότητα (ρ)	kg/m^3 ή g/cm^3	—	1g/cm^3 = 10^3kg/m^3
Ειδικό βάρος (ε)	N/m^{3}ή dyn/cm^3 ή kp/m^3	—	1N/m^3 = 0,1 dyn/cm^3 = 0,102 kp/m^3 =
	Στην πράξη, p/cm^3	—	= 102.10^{-6} p/cm^3
Πίεση	Bar	bar	1bar = 100 kPa
	Τεχνητή ατμόσφαιρα	at	1at = 98,067 kPa
	Φυσική »	atm	1atm = 101,324 kPa = 14,7lb/in^2
	mm στήλης Hg	Torr	1Torr = 133,3 Pa
	lb/in^2 ή p.s.i	—	1lb/in^2 = 0,070307kg/cm^2 = 6,90 kPa 1MPa = 145lb/in^2
Ενέργεια/Έργο	Θερμίδα	cal	1cal = 4,185J, 1J = 0,239 cal
	Κιλοβαττώρα	kWh	1KWh = 3,6 MJ
	Ηλεκτρονιοβόλτ	eV	1eV = $1{,}60.10^{-19}$J
	foot-pound	ft-lb	1ft-lb = 1,356 J
Ισχύς	cal/min	—	1cal/min = 0,07 W
	cal/h	—	1cal/h = 1,163 mW

* *«^{0}C» ή «F» υποδηλώνουν θερμοκρασία (C^0) ή «F^0» χρησιμοποιούνται για θερμοκρασιακά διαστήματα. Π.χ. υπάρχει θερμοκρασιακό διάστημα 5C^0 από τους 12^{0}C μέχρι τους 17^{0}C.*

** *Το «T» συμβολίζει την απόλυτη θερμοκρασία (Kelvin).*

III. ΤΙΜΕΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ

Αριθμός Avogadro (N)	: $6{,}02217 \cdot 10^{23}$ στοιχειώδη σωματίδια/mol
a.m.u. (atomic mas unit)	: $1{,}66053 \cdot 10^{-24}$g
Μάζα ηλεκτρονίου (m_e)	: $9{,}10956 \cdot 10^{-28}$g $= 5{,}486 \cdot 10^{-4}$a.m.u.
Φορτίο » (q_e)	: $-1{,}60219 \cdot 10^{-19}$C
Μάζα πρωτονίου (m_p)	: $1{,}6726 \cdot 10^{-24}$ g $= 1{,}007277$ a.m.u.
Μάζα νεκτρονίου (m_n)	: $1{,}6749 \cdot 10^{-24}$ g $= 1{,}008665$ a.m.u.
Απόλυτο θερμοκρασιακό μηδέν (OK)	: $-273{,}15$°C
Τριπλό σημείο H_2O	: 0,01° C

$\pi = 3{,}141593$
$\sqrt{2} = 1{,}414214$
$\sqrt{3} = 1{,}732051$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Craig, R.G.: Restorative Dental Materials, 7th Edition, The C.V. Mosby Company, **1985**, σσ. 513-515.

Despopoulos, A, and Silbernagl, S.: Color Atlas of Physiology, 1st Edition, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1981**, σσ. 5-7.

Hornby, A.S.: Oxford Advanced Learners Dictionary of Current English, 3rd Edition, Oxford University Press, **1976**, σσ. 1041, 1042.

Κουγιουμζέλη, Θ.Γ. και Περιστεράκη, Σ.Γ.: Στοιχεία Φυσικής, Τόμος Ι, Έκδοση 8η, Αθήνα, **1973**, σσ. 15, 25, 28, 29, 631.

Mahan, B.H.: University Chemistry, 3rd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, **1982**, σσ. 865, 867, 868.

Προυκάκης, Χ.Χ.: Ιατρική Φυσική, Τόμος 2, Εκδόσεις Παρισιάνου, Αθήνα, **1983**, σσ. 1, 3-6.

Sears, F.W., Zemansky, M.W. and Young, H.D.: College Physics, 4th Edition, Addison-Wesley Publishing Company, **1976**, σσ. 3, 4, 247-250, T-5, T-6.

ΤΟ ΒΙΒΛΙΟ «ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΑ ΒΙΟΫΛΙΚΑ»
των Ν. ΚΑΦΟΥΣΙΑ / Γ. ΜΠΑΛΤΖΑΚΗ / ΑΠ. ΣΤΑΘΟΠΟΥΛΟΥ
ΤΥΠΩΘΗΚΕ ΤΟΝ ΙΟΥΝΙΟ ΤΟΥ 1994

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ: ΕΚΔΟΣΕΙΣ «ΑΚΙΔΑ» Α. ΝΙΚΟΛΑΪΔΟΥ
ΚΕΦΑΛΛΗΝΙΑΣ 47 - 112 57 ΑΘΗΝΑ
ΤΗΛ.: 88 10 848 - FAX: 82 35 371